Ueber die höheren Oxyde des Wismuts.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Franz Berndt
aus Lübeck

MARBURG 1928
Buchdruckerei von Joh. Hamel

Von der Fakultät als Dissertation angenommen

am 16. Mai 1928.

Berichterstatter: Professor Dr. W. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Braut.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0108

Theoretischer Teil.

Die Stellung des Wismuts im periodischen System der Elemente ist schon oft Veranlassung gewesen, nach Wismutverbindungen zu suchen, in denen das Wismut die volle Wertigkeit betätigt, die seine Zugehörigkeit zur fünften Gruppe rechtfertigt [1]). Besonderes Interesse beanspruchten die Wismutperoxyde, denen man im Laufe der Zeit die verschiedensten Eigenschaften und die verschiedensten Formeln zugeschrieben hat. In Analogie zu allen anderen Elementen der fünften Gruppe des periodischen Systems der Elemente sollte man von Wismut Oxyde von der Zusammensetzung Bi_2O_5 und vielleicht auch Bi_2O_4 erwarten. Diese Oxyde müßten, wenn sie zur Hydratbildung fähig wären, eine Säure bilden, etwa vom Typus $HBiO_3$.

Ruff [2]) hat in einwandfreier Weise auf rein chemischem Wege gezeigt, daß das Wismut in den aus dreiwertigen Wismutverbindungen mit verschiedenen Oxydationsmitteln hergestellten Produkten tatsächlich fünfwertig ist. Als er nämlich Wismutperoxydpasten mit konzentrierter wasserfreier Flußsäure behandelte, löste sich ein Teil als $BiOF_3$, vielleicht auch in kleiner Menge als BiF_5, während BiF_3 schwerlöslich zurückblieb. Die von diesem Rückstand abfiltrierte Lösung ist äußerst leicht zersetzlich. Mit Salpetersäure zersetzt, liefert sie braune Produkte, die alkalifrei sein und bis 90% Wismutpentoxyd enthalten sollen. Mit Alkalihydroxyd gibt die Lösung gelbbraune Substanzen mit wechselndem Alkaligehalt. Aus seinen Versuchen schließt Ruff, daß ein hydratisches Wismutpentoxyd von amphoterem Charakter vorliegt. Er glaubt auch an die Existenz eines Wismuttetroxyds, denn wenn das Wismutpentoxyd Sauerstoff abspaltet, so erfolgt diese Sauerstoffabgabe diskontinuierlich und bleibt auf der Wismuttetroxydstufe eine zeitlang stehen.

[1]) Literaturzusammenstellung: Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 8. Aufl. Bd. Wismut S. 113 ff.

[2]) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 57 (1908) 222. Zeitschr. angew. Chem. 20 (1907) 1218.

Michaelis und Polis[1]) haben aus Wismuttriphenyl mit gasförmigem Chlor oder gelöstem Brom Verbindungen von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3BiCl_2$ und $(C_6H_5)_3BiBr_2$ bekommen. Diese Verbindungen sind sogar noch beständiger als das Wismuttriphenyl selbst.

Steger[2]) bewies auf physikalisch-chemischem Wege durch Potentialmessung die Fünfwertigkeit des Wismuts in den sogenannten Peroxyden. Er stellte sich auf denkbar verschiedenste Weisen Wismutperoxyde her und maß deren Oxydationspotentiale, die in allen Fällen eindeutig nur auf fünfwertiges Wismut hinweisen. Nach seinen Messungen ist somit die Existenz des Wismuttetroxyds ausgeschlossen. Bemerkenswert ist, daß Verfasser die Ruff'sche Methode nachgearbeitet hat und dabei zu Substanzen mit bestenfalls bis zu 60% Wismutpentoxydgehalt gekommen ist. Leider fehlen Angaben, ob die Substanzen nitratfrei waren.

Betrachtet man die Fülle der Arbeiten über Wismutperoxyde, so fällt auf, daß eigentlich jeder Autor zu anderen Ergebnissen kam, als sein Vorgänger. Es erschien deshalb lohnend, noch einmal zu versuchen, Licht in das Dunkel, das die Wismutperoxyde immer noch umgibt, hineinzubringen. Das Ziel war vor allem, alkalifreie Produkte zu gewinnen, denn alle bisher dargestellten Wismutperoxyde enthielten Alkali in wechselnden Mengen, das sich durch Auswaschen nicht restlos entfernen läßt. Aus diesem Alkaligehalt hat man Rückschlüsse gezogen auf Existenz von Alkalibismutaten, trotzdem die Menge des vorhandenen Alkalis niemals ausreicht, um eine rationelle Formel für ein solches Alkalibismutat aufstellen zu können. Da sich durch Auswaschen des fertigen Produktes das Alkali nicht entfernen läßt, muß bei seiner Darstellung die Verwendung alkalihaltiger Oxydationsmittel vermieden werden. Diese Bedingung läßt sich erfüllen durch Oxydation mit Ozon; andererseits kommt Wasserstoffsuperoxyd in Betracht, da dieses auch in Gegenwart von konzentriertem Ammoniak stark oxydierend wirkt. Oxydation von Wismut - 3 - Verbindungen in saurer Lösung ist nicht möglich.

Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel zur Herstellung von Wismutperoxyden zu benutzen, ist schon oft versucht worden.

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20 (1887) 54.

[2]) Dissertation Berlin 1913.

Die älteste Angabe darüber findet sich bei Berzelius[1]), der seine Ergebnisse in dem Satz: „Mit Wasserstoffsuperoxyd läßt sich das Wismutsuperoxyd nicht herstellen" zusammenfaßt. Als letzte Autoren haben sich Gutbier und Bünz[2]) mit dieser Methode befaßt und trotzdem sie Substanzen mit bis zu 1% aktiven Sauerstoff erhielten, schließen sie sich der Berzelius'schen Auffassung an, dessen Ergebnis unter allen Umständen richtig sein soll. Die Arbeitsmethode aller Autoren war folgende: Wismutnitratlösung wurde soweit wie möglich mit 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd verdünnt, und diese Lösung ließ man in konzentriertes Ammoniak oder Alkalihydroxydlösungen hineinfiltrieren. Dabei bilden sich gelbe bis braune Niederschläge, die mit Salpetersäure gewaschen wurden und dann nach der Methode von Bunsen analysiert bis zu 1% aktiven Sauerstoff enthalten. Wenn nun schon 3 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd in dieser Weise oxydierend wirkt, so war zu erwarten, daß ein höherprozentiges Präparat infolge der größeren Konzentration stärker oxydierend wirken werde. Man verwendete daher zunächst das von Merck-Darmstadt gelieferte 30 prozentige Wasserstoffsuperoxyd „Perhydrol".

Die Gutbier-Berzelius'sche Auffassung konnte bestätigt werden, soweit es sich um eine Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer oder neutraler Lösung handelt. In saurer Lösung zersetzt etwa entstehendes Wismutperoxyd das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd sofort. Die Menge des dabei entwickelten Sauerstoffs kann sogar benutzt werden, um den Gehalt an aktivem Sauerstoff von Wismutperoxydpräparaten zu bestimmen. Das Wismutpentoxyd verhält sich also ganz ähnlich wie etwa das Mangansuperoxyd oder das Bleisuperoxyd. Versuche, in konzentriert ammoniakalischer Lösung mit Perhydrol zu oxydieren, führen zu Verbindungen mit 0,06% aktiven Sauerstoff. Erst wenn man in kali- oder natronalkalischer Lösung arbeitet, entstehen Substanzen, die bis zu 0,9% aktiven Sauerstoff enthalten. Eine energische Oxydation mit Perhydrol läßt sich also nur bei Gegenwart der fixen Alkalihydroxyde durchführen.

Der Gedanke, bei der Oxydation fixe Alkalihydroxyde zu

[1]) Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. Bd. 3 S. 326.
[2]) Dissertation Erlangen 1905 S. 154.

vermeiden und damit auch einem Alkaligehalt des fertigen Produktes vorzubeugen, ist daher leider nicht durchführbar, und man mußte sich bemühen, das Oxydationsprodukt durch geeignete Reinigungsmethoden von den unvermeidlichen Beimengungen zu befreien.

Als Isolierungsmittel für das Wismutperoxyd sind bisher Salpeter- und Flußsäure verwendet worden. Die Salpetersäure löst die Hauptmenge des überschüssigen Hydroxyds oder Oxyds aus dem Reaktionsgemisch heraus, doch bleibt immer ein Teil des Oxyds bezw. Hydroxyds dem Peroxyd beigemengt. Ganz ähnlich ist es mit der Flußsäure. Diese isoliert das höhere Oxyd dadurch, daß beigemengte Wismut - 3 - Verbindungen in schwerlösliches BiF_3 übergehen. Regeneriert man aber später das Wismutperoxyd durch Salpetersäure, enthält es auch wieder Wismuthydroxyd bezw. -Oxyd. Versuche, mit Weinsäure, Seignettesalz, Glyzerin, oder Mannit, das überschüssige Wismuthydroxyd wegzulösen und zu reinem Peroxyd zu kommen, scheitern daran, daß Letzteres in diesen Lösungsmitteln ebenfalls löslich ist. Dieser Befund gestattet den Schluß, daß es nicht möglich ist, reines Wismutpentoxyd herzustellen; versucht man, es zu isolieren, zersetzt sich ein Teil unter Entwickelung von Sauerstoff. Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen Wismutpentoxyd und Wismuthydroxyd, denen als dritte Komponente stets Wasser beigemengt ist.

Da die Ergebnisse der Oxydation mit Perhydrol nicht befriedigen konnten, wurde möglichst 100prozentiges Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel verwendet. Da Wasserstoffsuperoxyd beim Erwärmen Selbstzerfall erleidet und aller Voraussicht nach die höheren Wismutoxyde höhere Temperatur auch nicht vertragen, wurden alle Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt. Bei Anwendung des hochprozentigen Wasserstoffsuperoxyds ließ es sich allerdings nicht vermeiden, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß trotz guter Kühlung auf 60—70° C. stieg. Das erklärt auch wohl die geringen Ausbeuten an höherem Wismutoxyd, denn bei dieser Temperatur wird bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd der größte Teil des entstandenen Wismutperoxyds wieder zersetzt. In sauerer oder neutraler Lösung oxydiert auch das hochprozentige Wasser-

stoffsuperoxyd Wismutverbindungen nicht. In konzentriert ammoniakalischer Lösung erreichen die Produkte 1,6% aktiven Sauerstoffgehalt. Die Darstellung von höherem Wismutoxyd gelingt auch in diesem Fall am besten, wenn ein Ueberschuß von fixem Alkalihydroxyd zugegen ist. Dabei ist es gleichgültig, ob Kalium- oder Natriumhydroxyd zur Verwendung kommt; das Natriumhydroxyd bedingt nur stürmischere Zersetzung des hochprozentigen Wasserstoffsuperoxyds als Kaliumhydroxyd. Ein Versuch, mit der für $KBiO_3$ berechneten Menge Kalilauge auszukommen und so einen Ueberschuß von Lauge und dadurch den Einschluß von Lauge oder Kaliumsalz zu vermeiden, lieferte überhaupt kein höheres Oxyd. Organische Basen, wie Pyridin, anstelle von Laugen verwendet, führen zu keinem Ergebnis.

Ein Versuch, zur Isolierung des Peroxyds aus den Gemischen Essigsäure zu verwenden, gelingt mit derselben Einschränkung, die bei der Isolierung mittels Salpeter- oder Flußsäure zu machen ist. Auch die Essigsäure zersetzt einen Teil des höheren Oxyds, und es bildet sich wieder eine Art Gleichgewicht zwischen Oxyd und Peroxyd.

Beim Erhitzen im Trockenschrank ist das Peroxyd bis 100° C. noch beständig, gegen Wasser von 100° C. ist es unbeständig und zersetzt sich langsam, bei genügend langer Einwirkung wohl auch vollständig. Der Alkaligehalt läßt sich weder durch Waschen mit Salpetersäure, noch durch langes Waschen mit Wasser entfernen. Er geht zwar etwas zurück, aber vollständig alkalifreie Produkte erhält man nicht. Da der Alkaligehalt niemals konstant ist, dürfte die Existenz von Alkalibismutaten nicht zu beweisen sein. Steger glaubt zwar, das Alkali gegen Silber ausgetauscht zu haben und schließt daraus auf salzartige Bindung des Alkalis und des Silbers. Ueber die Zusammensetzung des angenommenen Alkalisalzes und des durch den Ersatz entstandenen Silbersalzes werden aber keine Angaben gemacht. Es kann sich daher ebensogut um Adsorption von Alkali- oder Silbersalz handeln und dieses adsorbierte Salz wird so festgehalten, daß es sich durch Waschen nicht entfernen läßt.

Mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd bekommt man also Substanzen, die dem Merck'schen mit Chlor- und Alkali hergestellten „Bismutum peroxydatum“ bezüglich des Gehalts an aktivem Sauerstoff nicht nachstehen. Es wirkt also Wasserstoff-

superoxyd in alkalischer bezw. ammoniakalischer Lösung oxydierend auf Wismut - 3 - Verbindungen; die entstehenden Produkte enthalten soviel aktiven Sauerstoff, wie die Wismutperoxydgemische, in denen Steger durch die Potentialmessungen Wismutpentoxyd nachgewiesen hat. Es kann daher in den mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellten Oxydationsprodukten die Existenz von Wismutpentoxyd ebenfalls angenommen werden. Damit ist bewiesen, daß der Satz von Gutbier und Bünz: „Mit Wasserstoffsuperoxyd läßt sich unter keinen Umständen Wismutsuperoxyd herstellen", nicht richtig ist. Er gilt eben nur, soweit es sich um Oxydation in saurer Lösung handelt.

Die Verwendung von Ozon als Oxydationsmittel ist bisher nur andeutungsweise versucht worden. Schönbein[1]) hat blankes metallisches Wismut längere Zeit der Einwirkung des freien ozonisierten Sauerstoffs ausgesetzt, uud dabei beobachtet, daß sich die Oberfläche des Wismuts bräunt. Diese Braunfärbung soll durch eine Oberflächenschicht von Wismutpentoxyd hervorgerufen werden. Der Verfasser hat jedoch keine Analysen ausgeführt. Mailfert[2]) schreibt gelegentlich seiner Untersuchungen über Ozon vom Wismutoxyd: „cet oxyde donne avec l'ozone de l'acide Bismuthique et en présance de la potasse, il se forme du bismuthate." Weitere Angaben fehlen. Die Anwendung dieses Oxydationsmittels war also neu und noch nicht systematisch erforscht.

Man untersuchte daher zunächst die Einwirkung von Ozon auf saure und neutrale Lösung von Wismutsalzen, desgleichen wurden Suspensionen von Wismutverbindungen bei Gegenwart von Säure der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, wobei sich ergab, daß keine Oxydation der Wismutverbindungen eintritt. Eine kalialkalische Suspension von Wismuthydroxyd mit Ozon behandelt, liefert eine braune Substanz. Dabei wurde beobachtet, daß die Braunfärbung hauptsächlich an der Oberfläche des Wismuthydroxydbreis eintritt und deshalb wurden verschiedene Apparaturen angewendet, die alle den Sinn haben, dem durchgeleiteten ozonisierten Sauerstoff eine möglichst große Oberfläche zu bieten.

[1]) Journ. prakt. Chem. 93 (1864) 59.
[2]) Compt. rend. acad. Sciences. 94 (1882) 863.

Verwendete man ammoniakalische Suspension von Wismuthydroxyd, trat die Braunfärbung der Substanz erst ein, wenn das anwesende Ammoniak vom Ozon zerstört war, und daraus ergab sich, daß ozonisierter Sauerstoff auch auf wässerige Suspension von Wismuthydroxyd einwirkt. Die aus dem mit Ozon oxydiertem Wismuthydroxyd isolierten Peroxydgemische zeigen maximal im Mittel 65,3% Wismutpentoxydgehalt, sie sind vor allem alkalifrei und enthalten neben Wismutpentoxyd nur noch Wismuthydroxyd und Wasser. Dieser Wassergehalt ist nicht auffallend, gelingt es doch nur mit sehr großer Mühe, ein Wismuthydroxyd zur Analyse zu bringen, das den berechneten Wassergehalt hat. Die Analysen des Oxydgemisches liefern ausnahmslos Werte, die mit einem Mischungsverhältnis, das einer Formel $Bi_2O_4 \times H_2O$ entspricht, nicht in Einklang stehen, sondern sie deuten alle auf eine Zusammensetzung des Niederschlags aus Wismutpentoxyd und -Hydroxyd.

Nur feuchtes Hydroxyd, das unmittelbar nach seiner Herstellung noch feucht mit Wasser zu einem Brei verrieben wird, wird vom ozonisierten Sauerstoff angegriffen. Trocknete man das Hydroxyd vor dem Verreiben mit Wasser auf dem Wasserbad, so trat erst nach Zusatz von Alkalihydroxyd die Oxydationswirkung des Ozons auf. Auf trockenes Hydroxyd wirkt Ozon nicht ein, Gegenwart von Wasser ist für den Oxydationsprozeß unbedingt notwendig. Versuche, komplexe Wismutverbindungen mit Ozon zu oxydieren, verliefen negativ.

Die Resultate der Oxydationsversuche lassen sich somit in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Angaben von Berzelius, Gutbier und Mitarbeitern, Wismutperoxyd lasse sich mit Wasserstoffsuperoxyd überhaupt nicht herstellen, gilt nur, wenn die Oxydation in saurem oder neutralem Medium erfolgen soll In alkalischer Lösung bilden sich die gleichen alkalihaltigen Peroxydgemische, wie mit allen anderen bisher angewendeten Oxydationsmitteln.

2. In ammoniakalischem Medium lassen sich mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd alkalifreie Wismutperoxydgemische herstellen.

3. Mit Ozon als Oxydationsmittel gelang es zum ersten Mal wirklich alkalifreies Wismutperoxydgemisch mit 65,3% Wismutpentoxyd herzustellen.

4. Wismuttetroxyd oder Alkalibismutate wurden nicht gefunden. Ihre Existenz ist zum mindesten sehr zweifelhaft.

5. Es gelingt nicht, reines Wismutpentoxyd herzustellen, da dieses bei Versuchen, es zu isolieren, sich immer teilweise zersetzt, sodaß auch in alkalifreien Produkten stets ein Gleichgegewicht zwischen Wismutpentoxyd, Wismuthydroxyd und Wasser sich einstellt.

Analytische Methoden.

Die analytischen Methoden zur Untersuchung der verschiedenen Oxydationsprodukte sind teils neu ausgearbeitet worden, zum Teil konnten auch Methoden, die bereits früher verwendet worden waren, benutzt werden. Um eine Wiederholung der Beschreibung der Arbeitsweise bei der Analyse der verschiedenen Oxydationsprodukte zu vermeiden, scheint es zweckmäßig, die benutzten Analysenmethoden im Zusammenhang kurz zu charakterisieren.

Wismutbestimmungen.

I. Aus der salzsauren Lösung der Substanz wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Wismut als Sulfid gefällt. Das Wismutsulfid wurde in einem Porzellansintertiegel gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, dann nochmals mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen. Schließlich wurde bei 100—105° C. im Trockenschrank zwei Stunden getrocknet und dann gewogen. 1,0 g Bi_2S_3=0,8129 g Bi.

II. Aus der salzsauren Lösung der Substanz wird mit Schwefelwasserstoffgas das Wismut als Sulfid gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Schwefelwasserstoffwasser gut nachgewaschen. Dann wird das Wismutsulfid in Salpetersäure aufgelöst. Aus der nicht zu konzentrierten salpetersauren Lösung wurde nach Moser[1]) in der Siedehitze das Wismut mittels $^1/_5$ n. Ammonphosphatlösung als Phosphat gefällt. Das Wismutphosphat wird in einem Porzellansintertiegel gesammelt und im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht und dann gewogen. 1,0 g $BiPO_4$=0,6875 g Bi.

[1]) Moser, Ztschr. analyt. Chem. 45 (1906) 19.

III. Wismutkontrollbestimmungen ergaben sich bei der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im Sauerstoffstrom, des Gesamtstauerstoffgehaltes im Wasserstoffstrom und bei der Hochvakuumanalyse s. u.

Alkalibestimmung.

Kalium und Natrium wurden im Filtrat des Wismutsulfidniederschlags bestimmt. Das Filtrat wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft, in einen Platin- oder Porzellantiegel überführt, mit Schwefelsäure und Ammonkarbonat in der üblichen Weise in das neutrale Sulfat verwandelt und als solches zur Wägung gebracht.

1,0 g Na_2SO_4=0,4364 g Na_2O
1,0 g K_2SO_4=0,5405 g K_2O.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

I. Nach der Methode von Bunsen.

A. Für nitrathaltige Substanzen.

Ein kleiner weithalsiger Erlenmeyerkolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine Bohrung geht ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlendioxyd bis auf den Boden des Gefäßes. Die zweite Bohrung nimmt einen Tropftrichter auf, durch den man mäßig konzentrierte Salzsäure zufließen läßt. Durch die dritte Bohrung geht das Gasableitungsrohr, das seinerseits mit zwei Waschflaschen verbunden ist, die mit angesäuerter Jodkaliumlösung beschickt werden. Die zu untersuchende Substanz wird in das Erlenmeyerkölbchen eingewogen, der Apparat zusammengesetzt und durch luftfreies Kohlendioxyd die Luft aus der gesamten Apparatur verdrängt. Nach etwa 10 Minuten läßt man dann die Salzsäure zufließen und treibt das entstehende Chlor durch schwaches Erwärmen in die Vorlagen über. Es wurde festgestellt, daß unter denselben Bedingungen Wismutnitrat keine Jodausscheidung bewirkt.

B. Für nitratfreie Substanzen.

Hier benutzte man den von Gutbier und Bünz[1]) angegebenen modifizierten Bunsenapparat, der auch verwendet wurde bei nitrathaltigen Substanzen, wenn außerdem das Nitrat bestimmt wurde. Bei diesem Apparat wird das zur Aufnahme der zu ana-

[1]) Gutbier und Bünz, Dissertation Erlangen 1905 S. 13.

lysierenden Substanz bestimmte Rundkölbchen mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch luftdicht mit einem einerseits hohlen Glasstück verbunden, welches genau denselben Durchmesser besaß, wie der Hals des Rundkölbchens; durch dieses Glasstück, an welches das Chlorableitungsrohr angeschmolzen war, reichte die Spitze eines kleinen, mit einem Glashahn verschließbaren Tropftrichters bis auf den Boden des Zersetzungskölbchens. Durch diese Einrichtung erreicht man, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Spur Chlor verloren geht. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung nach Zusatz von Stärkelösung titriert. 1,0 ccm $Na_2S_2O_3$ Lösung $^1/_{10}$ n. =0,0008 g Sauerstoff.

II. Mit schwefelsaurer Ferrosulfatlösung.

Ein Spitzkolben von 150 ccm Inhalt aus Jenaer Glas ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, dessen eine Bohrung einen Rückflußkühler trägt und durch dessen andere Bohrung ein Glasrohr zum Einleiten von Kohlendioxyd bis auf den Boden des Kolbens geht. In das Kölbchen wird die Substanz eingewogen und mit 40 ccm einer Lösung von 20 g reinen Ferrosulfats in 900 ccm Wasser und 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure übergossen. Zur Verdrängung der Luft aus der Apparatur wird 10 Minuten Kohlendioxyd durchgeleitet und das Reaktionsgemisch danach eine Viertelstunde unter Rückfluß gekocht und im Kohlendioxydstrom erkalten lassen. Das unverbrauchte Ferrosulfat wurde mit Permanganatlösung zurücktitriert. Der blinde Versuch zeigt, daß durch das Kochen der Titer der Ferrosulfatlösung nicht geändert wird. 1,0 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$ Lösung = 0,0008 g Sauerstoff.

III. Gasvolumetrische Bestimmung nach Lunge.

Die Apparatur besteht aus einem Lunge'schen Gasvolumeter mit Anhängefläschchen. Die Substanz wird in einer Achatreibschale äußerst fein gepulvert, gewogen und in den äußeren Teil des Anhängefläschchens gebracht und mit etwa doppelt normaler Schwefelsäure übergossen. In den Becher des Anhängefläschchens bringt man 10—15 ccm 3prozentiges Wasserstoffsuperoxyd, setzt den Apparat zusammen und hängt das Anhängefläschchen zum Temperaturausgleich in Wasser von Zimmertemperatur. Das mit Quecksilber gefüllte Gasvolumeter, das auf

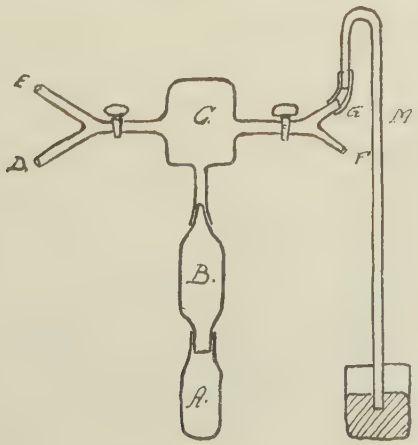
den Teilstrich 0 eingestellt ist, wird während dieser Zeit mit dem Anhängefläschchen verbunden und zunächst zum Druckausgleich der Hahnschlüssel herausgezogen. Hat Druckausgleich stattgefunden und ist die Temperatur konstant, wird das Anhängefläschchen 2 Minuten lang mit der Hand geschüttelt, dem dabei sich entwickelnden Sauerstoff wird durch Senken des Niveaurohrs Platz geschaffen, sodaß kein Ueberdruck in dem Apparat herrscht. Das Fläschchen wird oben am Hals angefaßt, um Ausdehnen des Gases durch Erwärmen zu vermeiden. Nach beendetem Versuch hängt man das Anhängefläschchen zum Temperaturausgleich wieder in das Wasserbad und wartet die Endeinstellung des Quecksilbers im Meßrohr ab, die während mehrerer Minuten konstant bleiben muß. Das abgelesene Volumen feuchten Sauerstoffs wird auf Normalvolumen trockenen Sauerstoff reduziert.

$$Bi_2O_5 + 2H_2O_2 \longrightarrow Bi_2O_3 + 2H_2O + 2O_2$$

Die Hälfte des abgelesenen Volumens Sauerstoff entspricht dem aus dem Wismutpentoxyd stammenden Sauerstoff.

IV. Hochvakuumanalyse.

Aeltere Autoren haben vielfach die von ihnen dargestellten Wismutperoxyde erhitzt und aus dem Gewichtsverlust, den sie dabei erleiden, den aktiven Sauerstoff berechnet. Diese Methode wurde dadurch verbessert, daß das Erhitzen der Substanz im Hochvakuum vorgenommen wurde; der abgespaltene Sauerstoff vermindert dann das Vakuum. Das wird an einem mit der Apparatur verbundenen Manometer messend verfolgt.



Umstehender Apparat wurde verwendet. Das Quarzröhrchen A nimmt die Substanz auf und ist auf das mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr B aufgeschliffen. Auf dieses ist das Gefäß C aufgeschliffen, das zwei doppelt durchbohrte Hähne trägt. An E wird die Quecksilberdampfstrahlpumpe mit Wasserstrahlpumpe als Vorvakuum angeschlossen. D verbindet den Apparat mit der Außenluft. F ist mit einem Gasvolumeter verbunden, mit dessen Hilfe man abgemessene Luftmengen in das evakuierte Gefäß hineinlassen kann und G wird mit dem Manometer M verbunden, das aus einer unten etwas verengten 80 cm langen Glasröhre besteht, die in einem Quecksilbernapf endet. Leerversuch: Der Apparat wurde evakuiert, der Stand der Quecksilbersäule am Manometer markiert und das Quarzröhrchen erhitzt. Die Quecksilbersäule fällt beim Erhitzen um etwa 1 mm und steigt nach dem Erkalten wieder an. Der Apparat hat also keinen Gang. Vor sämtlichen Versuchen wurde der Apparat geeicht und im Mittel aus neun Eichversuchen festgestellt, daß

1 cm Fall des Manometers bei 18° C und 748 mm 0,6251 ccm Gas entspricht. Demnach

1 cm Fall = 0,577 ccm Gas im Normalzustand.

Das zurückbleibende Wismutoxyd liefert den Wismutgehalt, das im Phosphorpentoxydrohr aufgefangene Wasser den Wassergehalt der Substanz. Die Gewichtsverminderung, die Quarzrohr und Phosphorpentoxydrohr zusammen erleiden, liefert das Gewicht des abgespaltenen Sauerstoffs, das sich auch aus dem Fallen des Manometers berechnen läßt.

Bestimmung des Gesamtsauerstoffgehaltes im Wasserstoffstrom.

Der einem Kipp'schen Apparat entnommene Wasserstoff durchläuft zunächst einen Tropfenzähler mit Wasser, ein Chlorkalziumrohr, einen Tropfenzähler mit Schwefelsäure und ein kurzes Stück Verbrennungsrohr, das eine glühende Kupferspirale enthält. Hier wird dem Wasserstoff ein etwaiger Sauerstoffgehalt restlos entzogen. Dann durchläuft der Wasserstoff zwei längere Chlorkalziumröhren und tritt dann in das eigentliche Verbrennungsrohr ein, das etwa 40 cm lang ist. In einem bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühtem Porzellanschiffchen enthält es die Substanz

und dahinter eine reduzierte Kupferspirale. An das Verbrennungsrohr schließt sich das gewogene Chlorkalziumrohr an, das noch durch ein dahintergeschaltetes Chlorkalziumrohr vor feuchter Luft geschützt wird. Vor Beginn eines jeden Versuchs wird die ganze Apparatur mit Wasserstoff gefüllt und nach Ende der Versuche im Wasserstoffstrom erkalten lassen. In allen Fällen wurde die Substanz bis zum metallischen Wismut reduziert.

Wasserstoffbestimmung im Sauerstoffstrom.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei der Verbrennung einer stickstoffhaltigen organischen Substanz. Die Wismutverbindung wurde im Sauerstoffstrom erhitzt. Das entstehende Wasser wog man im Chlorkalziumrohr, das Wismutoxyd, das im Schiffchen verblieb, konnte zur Kontrolle ebenfalls gewogen werden.

Praktischer Teil.

A. Versuche zur Darstellung eines Wismutperoxyds mit 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol Merck).

Versuch 1. Oxydation von trockenem Wismutnitrat.

5 g feinzerriebenes $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ werden mit 20 ccm Perhydrol übergossen und die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur im Exsiccator über Schwefelsäure im Vakuum eingedunstet. Es tritt Gasentwicklung ein, das Pulver löst sich zum Teil während des Eindunstens. Die Lösung und der schließlich bleibende Niederschlag werden mit der Zeit gelblich. Die entwickelten Gase enthalten nitrose Gase. Der Rückstand macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei und enthält Nitrat. Es scheint basisches Nitrat vorzuliegen, Peroxyd ist nicht entstanden.

0,5164 g Substanz = 0,4032 g Bi_2S_3 = 70,7% Bi_2O_3.

Versuch 2. Oxydation von trockenem Wismutchlorid.

5 g Wismutchlorid werden mit 20 ccm Perhydrol übergossen; schon beim Uebergießen setzt Gasentwicklung ein. Beim Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure tritt auch hier Gelbfärbung der Substanz auf. Schließlich bleibt eine weißgelbe Paste zurück,

die erst nach tagelangem Evakuieren fest wird und dann sehr zerfließlich ist. Sie macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei. Es ist also kein Peroxyd entstanden, vielmehr dürfte sich basisches Chlorid gebildet haben.

0,5369 g Substanz = 0,4480 g Bi_2S_3 = 75,6% Bi_2O_3.

Versuch 3. Oxydation von trockenem Wismutnitrat in der Kälte.

5 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ werden fein zerrieben und in Kältemischung Eis- Kochsalz mit 20 ccm eiskaltem Perhydrol übergossen. Das zurückbleibende weiße Pulver wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen gibt die Substanz mit angesäuerter Jodkaliumlösung und Stärke Dunkelfärbung, die jedoch vom gebildeten Wismutjodid herrührt. Es ist kein Peroxyd entstanden, sondern nur basisches Salz.

Versuch 4. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart 50 %iger Kalilauge.

10 ccm Perhydrol werden mit 20 ccm 50 prozentiger Kalilauge gemischt und in Kältemischung Eis-Kochsalz auf — 12° C gekühlt. Dann läßt man 10 ccm eiskalte 20 prozentige Wismutnitratlösung unter Umschütteln vorsichtig einfließen und achtet darauf, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über 0° C. steigt. Unter stürmischer Gasentwicklung entsteht ein intensiv gelber Niederschlag, der allmählich dunkler wird und schließlich tiefrotgelb ist. Das Gemisch wird durch einen Glassintertiegel filtriert, und der Rückstand auf Ton getrocknet. Das jetzt hellschokoladenbraune Pulver enthält der Flammenfärbung nach erhebliche Mengen Kalium, löst sich teilweise in Wasser, denn sowohl in der Kälte als auch in der Hitze reagiert das Waschwasser sofort stark alkalisch. In verdünnten Säuren ist die Substanz unter Gasentwicklung löslich und zwar gibt sie mit verdünnter Salzsäure schon in der Kälte Chlor und färbt sich sofort beim Uebergießen mit dieser Säure weiß. In verdünnter Salpetersäure bleibt die rote Farbe bis zur völligen Auflösung bestehen, in kleinen Mengen konzentrierter Salpetersäure bleibt ein roter Rückstand. Natronlauge löst die Substanz nicht, sie enthält Nitrat.

0,3024 g Substanz = 0,1315 g Bi_2S_3 = 39,4% Bi_2O_3

0,3024 g Substanz = 0,1482 g K_2SO_4 = 26,4% K_2O
0,4794 g Substanz = 1,1 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F = 00656) = 0,2% O.

Bei einer Wiederholung des Versuchs unter gleichen Bedingungen entstand ein Präparat, das folgende Analysenwerte lieferte:

0,6986 g Substanz = 0,3604 g Bi_2S_3 = 46,7% Bi_2O_3
0,6986 g Substanz = 0,3669 g K_2SO_4 = 28,4% K_2O
1,2256 g Substanz = 1,8 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F = 00656) = 0,1% O.

Bei dieser Darstellungsweise entstehen also keine einheitlich definierten Substanzen.

Versuch 5. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge.

10 ccm Perhydrol werden in derselben Weise wie bei Versuch 4 mit 20 ccm 50%iger Kalilauge vermischt und nach Kühlung auf — 12° C mit 10 ccm eiskalter 20%iger Wismutnitratlösung versetzt. Nach Filtrieren im Glassintertiegel wurde der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und dann auf Ton getrocknet. Die hellschokoladenbraune trockene Substanz ist nitratfrei.

0,3854 g Substanz = 0,2102 g Bi_2S_3 = 49,4% Bi_2O_3
0,3854 g Substanz = 0,1524 g K_2SO_4 = 21,3% K_2O
0,6356 g Substanz = 1,7 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,2% O = 3,1% Bi_2O_5

Eine Wiederholung des Versuchs 5 ergab folgende Analysenwerte:

0,3264 g Substanz = 0,2230 g Bi_2S_3 = 61,9% Bi_2O_3
0,3264 g Substanz = 0,1974 g K_2SO_4 = 32,7% K_2O
0,7090 g Substanz = 1,5 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,2% O = 3,1% Bi_2O_5

Bei dieser Darstellungsweise entstehen Substanzen mit gleichbleibendem Wismutpentoxydgehalt, doch differieren die anderen Analysenwerte, sodaß keine einheitliche Substanz vorliegt. Durch das Waschen mit Alkohol ist die Substanz nitratfrei geworden.

Versuch 6. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 25%iger Kalilauge.

In derselben Weise wie bei Versuch 4 werden 10 ccm Per-

hydrol, 20 ccm 25%ige Kalilauge und 10 ccm 20%ige Wismutnitratlösung zur Reaktion gebracht. Der entstehende braune Niederschlag wird in einem Glassintertiegel gesammelt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Die trockene hellschokoladenbraune Substanz ist nitratfrei.

0,3517 g Substanz = 0,2198 g Bi_2S_3 = 56,6% Bi_2O_3
0,3517 g Substanz = 0,0724 g K_2SO_4 = 11,1% K_2O
0,4450 g Substanz = 1,2 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,2% O = 3,1% Bi_2O_5

Eine Wiederholung des Versuchs 6 lieferte eine Substanz mit folgenden Analysenwerten:

0,4850 g Substanz = 0,4746 g Bi_2S_3 = 88,7% Bi_2O_3
0,4850 g Substanz = 0,0390 g K_2SO_4 = 4,3% K_2O
0,5068 g Substanz = 1,5 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,2% O = 3,1% Bi_2O_5

Wie bei Versuch 5 entstehen nitratfreie Substanzen mit gleichem Wismutpentoxydgehalt, aber verschiedenen Wismutoxyd- und Kaliumoxydwerten.

Versuch 7. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 75%iger Kalilauge.

Man mischt, wie bei Versuch 4 10 ccm Perhydrol und 20 ccm 75%ige Kalilauge und bringt dieses Gemisch mit 10 ccm 20%iger Wismutnitratlösung in der Kälte zur Reaktion. Der Niederschlag wird nach Aufhören der Gasentwicklung in einem Glassintertiegel gesammelt, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Die hellschokoladenbraune Substanz ist nitratfrei.

0,4225 g Substanz = 0,1288 g Bi_2S_3 = 27,6% Bi_2O_3
0,4225 g Substanz = 0,1925 g K_2SO_4 = 24,6% K_2O
0,3403 g Substanz = 3,6 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,9% O = 14,0% Bi_2O_5

Eine Wiederholung des Versuchs 7 liefert eine ebenso gefärbte Substanz mit folgenden Analysenergebnissen:

0,4984 g Substanz = 0,2530 g Bi_2S_3 = 46,0% Bi_2O_3
0,4984 g Substanz = 0,2720 g K_2SO_4 = 29,4% K_2O
0,7050 g Substanz = 1,5 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,2% O = 3,1% Bi_2O_5

Die Veränderung der Konzentration der Kalilauge bei den

Versuchen 5—7 liefert im Wesentlichen Substanzen mit gleichbleibendem Wismutpentoxydgehalt. Die Produkte sind aber nicht homogen.

Versuch 8 Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge und überschüssiger Weinsäure.

40 ccm 50%iger Kalilauge werden mit 10 ccm 20%iger Weinsäurelösung versetzt, dann 20 ccm 20%ige Wismutnitratlösung zugegeben und das Gemisch in der üblichen Weise gekühlt. Bei dieser Weinsäurekonzentration bleibt das Wismuthydroxyd glatt gelöst. Dann wird 20 ccm - 12° kaltes Perhydrol zugegeben. Bei langsamer Zugabe des Perhydrols tritt stürmische Gasentwicklung ein, die Lösung färbt sich unter Bildung eines gelben Niederschlags zunächst gelb und wird dann bräunlich. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, wird durch einen Glassintertiegel filtriert. Während des Filtrierens, das sehr langsam vor sich geht, löst sich der Niederschlag wieder auf. Das Filtrat ist wasserhell und -klar. Das zweifellos entstandene Peroxydgemisch ist demnach in überschüssiger Weinsäure löslich.

Versuch 9. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge und hinreichenden Mengen Weinsäure.

Zu einem Gemisch von 40 ccm 50%iger Kalilauge und 20 ccm 20%iger Wismutnitratlösung wird soviel 20%ige Weinsäurelösung zugegeben, daß der entstandene Wismuthydroxydniederschlag gerade wieder gelöst wird. Zu der in der üblichen Weise gekühlten Lösung werden 30 ccm ebenso gekühltes Perhydrol zugegeben. Nach Aufhören der Gasentwicklung wird die entstandene braune trübe Lösung in zwei Teile geteilt und der eine Teil mit Alkohol versetzt. Es entsteht eine braune Schmiere, von der die Flüssigkeit abgegossen wurde. Das Gefäß wurde dann auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, um ein Zusammenlaufen der an den Wänden hängenden Schmiere zu erreichen, jedoch ohne Erfolg. Dann wurde die Substanz mit einem Gummiwischer herausgenommen und auf Ton gestrichen, ohne daß vollständige Trocknung zu erreichen war. Mit konzentrierter

Ammoniaklösung verrieben wird die Substanz heller und kristallinisch. Beim Trocknen im Vakuum über Chlorkalzium bläht sich die Substanz auf. Da augenscheinlich kein einheitlicher Körper vorlag, wurde von Analysen abgesehen.

Der andere Teil der Substanz löst sich allmählich vollständig wieder auf. Beim vorsichtigen Ansäuern der Lösung mit konzentrierter Essigsäure fiel nichts aus. Mit Weinsäure läßt sich also auch mit Hilfe von Alkohol das Peroxyd nicht isolieren.

Versuch 10. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 25%igem Ammoniak.

40 ccm 25%iges Ammoniak und 20 ccm Perhydrol werden vermischt und in Kältemischung Eis-Kochsalz auf —12° C. gekühlt und dann vorsichtig mit 20 ccm 20%ige Wismutnitratlösung versetzt. Es entsteht ein intensiv gelber Niederschlag, der nach Aufhören der Gasentwicklung in einem Glassintertiegel gesammelt und auf Ton getrocknet wurde. Die gelbe Substanz ist alkalifrei und gibt mit verdünnter Salzsäure geringe Gasentwicklung.

0,4084 g Substanz = 0,3 ccm $^1/_{10}$n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,06% O = 0,9% Bi_2O_5

Die ammoniakalische Lösung hat den Vorzug, daß man alkalifreies Wismutperoxydgemisch erhält, allerdings ist der Gehalt der Substanz an Wismutpentoxyd gering im Vergleich mit den bei Gegenwart von fixem Alkalihydroxyd hergestellten Substanzen.

Versuch 11. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 25%igem Ammoniak und Nachwaschen mit Alkohol und Weinsäurezusatz.

Eine Mischung von 40 ccm 25%igem Ammoniak und 20 ccm Perhydrol, die in der üblichen Weise gekühlt ist, wird mit einem Gemisch von 20 ccm 20%iger Wismutnitratlösung und 10 ccm 20%iger Weinsäurelösung versetzt. Unter starkem Aufschäumen färbt sich die Lösung intensiv gelb, die Gelbfärbung verschwindet jedoch bei öfterem Schütteln und Stehenlassen vollständig. Ein Teil der gelben Lösung wurde mit Alkohol versetzt; es fällt eine schleimige gelbe Substanz, die mit verdünnter Salzsäure kein

Gas entwickelt. Weinsäurezusatz verhindert also auch hier die Isolierung des Peroxyds, die auch mit Alkohol nicht gelingt.

Versuch 12. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge und hinreichenden Mengen Glycerin.

Man mischt in der üblichen Weise 20 ccm 50%ige Kalilauge mit 10 ccm 20%iger Wismutnitratlösung und setzt soviel Glycerin zu, daß das ausgefallene Wismuthydroxyd sich gerade wieder auflöst. Diese Lösung wird mit 10 ccm gekühltem Perhydrol behandelt. Die entstehende braune Fällung löst sich sehr bald wieder auf. Dann wurden nochmals 10 ccm Perhydrol zugefügt und durch Alkoholzusatz versucht, das Peroxyd zu isolieren. Dabei entsteht aber nur ein sehr leichter flockiger hellgelber Niederschlag, der keinen aktiven Sauerstoff enthält. Glycerin ist demnach wie Weinsäure nicht geeignet, aus den Peroxyd-Oxydgemischen das Peroxyd zu isolieren.

B. Versuche zur Darstellung eines Wismutperoxyds mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd.

Das hochprozentige Wasserstoffsuperoxyd wurde aus Perhydrol in dem von H. Ahrle[1]) angegebenen Apparat durch Vakuumdestillation gewonnen. Nach beendeter Destillation wurde der im Kolben verbleibende Rückstand in ein weites Reagenzrohr gegossen und in diesem in Kältemischung Aether-Kohlensäureschnee tiefgekühlt. Der entstehende Kristallbrei wurde dann zweimal in seinem eigenen Schmelzwasser gewaschen, dann geschmolzen und in dickparaffinierten Wägegläschen mit großer Vorsicht aufbewahrt.

Die Gehaltsbestimmung des Wasserstoffsuperoxyds geschah mit 1/10n Kaliumpermanganatlösung, die nach Sörensen mit Natriumoxalat eingestellt wurde.

0,3 ccm H_2O_2 mit 200 ccm Wasser verdünnt = 164,3 ccm 1/10n K Mn O_4 Lösung (log. F = 99975) = 93,1% H_2O_2

[1]) H. Ahrle: Ueber die Bildung und Synthese der Caro'schen Säure. Dissertation Darmstadt 1908 S. 14 ff.

Versuch 13. Oxydation von trockenem Wismutnitrat.

3 g feinzerriebenes $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ werden mit ca 90%-igem Wasserstoffsuperoxyd (3 ccm) übergossen, dann unter eine Glasglocke gestellt und bei Zimmertemperatur langsam eindunsten lassen. Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich langsam unter Gelbfärbung des Wismutnitrats. Die gelbe Substanz liefert mit verdünnter Salzsäure kein Chlor. Es vermag also auch das 90%ige Wasserstoffsuperoxyd trockenes Wismutnitrat nicht zu oxydieren.

Versuch 14. Oxydation von trockenem Wismutchlorid.

3 g Wismutchlorid wurden mit ca 90%igem Wasserstoffsuperoxyd (3 ccm) übergossen und unter einer Glasglocke bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. die mit Gelbfärbung des Pulvers verbunden ist, ist stürmischer als bei Versuch 13. Die gelbe trockene Substanz entwickelt mit verdünnter Salzsäure kein Chlor, es wird auch trockenes Wismutchlorid demnach von 90%igem Wasserstoffsuperoxyd nicht oxydiert.

Versuch 15. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge.

6 ccm ca 90%iges Wasserstoffsuperoxyd werden mit 10 ccm 50%iger Kalilauge gemischt, in Kältemischung Eis-Kochsalz auf — 12° C gekühlt und dann vorsichtig mit 5 ccm eisgekühlter 20%iger Wismutnitratlösung versetzt. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag, der sich nach einiger Zeit unter stürmischer Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und heftiger Erwärmung braun färbt. Nach Aufhören der Gasentwicklung sammelte man den Niederschlag in einem Glassintertiegel und wusch ihn mit Alkohol. Es ist bei dem Versuch nicht zu verhindern, daß, die Temperatur infolge der sehr stürmischen Zersetzung auf 50 bis 60° C steigt. Das Versuchsgefäß muß verhältnismäßig groß sein, da sehr starkes Schäumen eintritt. Die auf Ton getrocknete schokoladenbraune Substanz enthält Nitrat.

0,2790 g Substanz = 0,6 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F = 00656) = 0,2% O

Versuch 16. Oxydation von Wismutnitratlösung bei Gegenwart von 75% Kalilauge.

Die Mengenverhältnisse und die Arbeitsweise sind die gleichen wie bei Versuch 15, anstelle der 50%igen Kalilauge kommt aber 75%ige Kalilauge zur Verwendung. Nachdem die erste stürmische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beendet ist, werden nochmals 5 ccm tiefgekühltes ca 90%iges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und die erneut einsetzende heftige Gasentwickelung abgewartet. Der mit Alkohol gewaschene und auf Ton getrocknete Niederschlag ist schokoladenbraun gefärbt und nitratfrei.

0,6040 g Substanz = 3,1 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,4% O = 6,2% Bi_2O_5

Die Versuche 15 und 16 führen im Wesentlichen zu ähnlichen Ergebnissen wie die analogen Oxydationsversuche mit Perhydrol. Die Veränderung der Laugenkonzentration bedingt keinen Unterschied der entstehenden Produkte.

Versuch 17. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 25%igem Ammoniak.

In der üblichen Weise bringt man 6 ccm ca. 90%iges Wasserstoffsuperoxyd, 10 ccm 25%iges Ammoniak und 5 ccm 20%ige Wismutnitratlösung zur Reaktion. Es entsteht zunächst ein gelber, dann unter plötzlich einsetzender stürmischer Gasentwicklung ein brauner Niederschlag. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen auf Ton hinterbleibt eine hellschokoladenbraun gefärbte Substanz, die nitratfrei ist.

0,4774 g Substanz = 0,5 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,1% O = 1,5% Bi_2O_5

Die Oxydation mit ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd führt bei dieser Arbeitsweise zu wesentlich besserer Wismutpentoxydausbeute als bei der Oxydation mit Perhydrol. Die Anwendung der ammoniakalischen Lösung bedingt alkalifreies Oxydationsprodukt.

Versuch 18. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Natronlauge.

Auf ein Gemisch von 6 ccm ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd mit 10 ccm 50%iger Natronlauge läßt man unter guter

Kühlung 5 ccm 20%ige Wismutnitratlösung einwirken. Wieder entsteht unter plötzlich sehr heftig eintretender Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ein brauner Niederschlag. Bei weiterem Zusatz von 5 ccm tiefgekühltem ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd tritt explosionsartig heftige Zersetzung ein. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen auf Ton ist der Niederschlag schokoladenbraun gefärbt und nitratfrei.

0,4930 g Substanz = 2,9 ccm 1,10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,5% O = 7,8% Bi_2O_3

Die Verwendung von Natronlauge anstelle der übrigen Alkalihydroxyde gibt kein wesentlich anderes Reaktionsbild.

Versuch 19. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart berechneter Mengen Kalilauge.

10 ccm 20%ige Wismutnitratlösung und 6 ccm ca. 90%iges Wasserstoffsuperoxyd werden mit der berechneten Menge Kalilauge für $KBiO_3$, die in möglichst wenig Wasser gelöst ist, versetzt. Der entstehende gelb gefärbte Niederschlag wird in der üblichen Weise isoliert. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der trocknen gelben nitratfreien Substanz ergab sich keine Spur von Jodausscheidung. Für die Oxydation von Wismutverbindungen mit Wasserstoffsuperoxyd ist also Gegenwart überschüssiger Mengen Alkalihydroxyd notwendig.

Versuch 20. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von Pyridin.

6 ccm ca. 90%iges Wasserstoffsuperoxyd mischt man mit 10 ccm über Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin und nach guter Kühlung mit 5 ccm 20%iger Wismutnitratlösung. Der entstehende gelbe Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Die trockene gelbe alkali- und nitratfreie Substanz enthält keinen aktiven Sauerstoff. Die Gegenwart schwacher organischer Basen genügt also nicht, um mit Wasserstoffsuperoxyd Wismutverbindungen zu oxydieren.

Versuch 21. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Waschen mit heißem Wasser.

Aus ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd, 50%iger Kalilauge

und 20%iger Wismutnitratlösung wird unter den üblichen Bedingungen das Peroxyd-Oxydgemisch hergestellt, in einem Glassintertiegel gesammelt und durch 55maliges Auffüllen des Tiegels mit siedendem Wasser gewaschen. Nach 38maligem Auswaschen reagiert das Waschwasser schon nicht mehr alkalisch. Die zurückbleibende Substanz war braun gefärbt und nitratfrei, sie wurde auf Ton getrocknet.

0,6454 g Substanz = 3,3 ccm 1/10n $Na_2 S_2 O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,4% O = 6,2% $Bi_2 O_5$

Bei dem geringen Gehalt der Substanz an Wismutpentoxyd tritt sehr langsame, aber doch merkliche Zersetzung durch siedendes Wasser ein.

Versuch 22. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Trocknen im Trockenschrank.

Das wie bei Versuch 21 hergestellte Wismutperoxyd-Oxydgemisch wird im Glassintertiegel mit etwas Alkohol gewaschen und dann scharf abgesaugt. Der braune Niederschlag wird 6 Stunden bei 100° C im Trockenschrank getrocknet. Dabei ändert die nitratfreie Substanz ihre Farbe nicht.

0,9014 g Substanz = 5,8 ccm 1/10n $Na_2 S_2 O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,5% O = 7,8% $Bi_2 O_5$

Beim Trocknen bei 100° C tritt also keine Zersetzung des Wismutpentoxyds ein.

Versuch 23. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Kühlung mit Aether-Kohlensäureschnee.

12 ccm ca. 90%iges Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm 50%ige Kalilauge werden gemischt und um die heftige Reaktion zu mildern, wird dieses Gemisch in Kältemischung Aether-Kohlensäureschnee eingefroren. Zu dieser eingefrorenen Masse setzt man 10 ccm eisgekühlte 20%ige Wismutnitratlösung hinzu. Trotz der tiefen Temperatur setzt die Gasentwicklung plötzlich und sehr stürmisch ein. Es hinterbleibt ein brauner Niederschlag, der wie üblich mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Die trockene schokoladenbraune Substanz ist nitratfrei.

0,8822 g Substanz = 3,9 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,4% O = 6,2% Bi_2O_5

Versuch 24. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge unter dauerndem Rühren.

Unter dauerndem Rühren werden die üblichen Mengen Kalilauge, Wismutnitratlösung und ca 90% Wasserstoffsuperoxyd miteinander vermischt. Nachdem die erste stürmische Gasentwicklung vorbei ist, läßt man, während des Reaktionsgemisch gerührt wird, nochmals 10 ccm tiefgekühltes Wasserstoffsuperoxyd eintropfen. Das braune Produkt wird mit Alkohol gewaschen, auf Ton getrocknet. Ausbeute an schokoladenbrauner nitrathaltiger Substanz 2,3324 g.

0,6049 g Substanz = 0,2191 g Bi_2S_3 = 32,8% Bi_2O_3
0,6049 g Substanz = 0,3498 g K_2SO_4 = 31,2% K_2O
0,5128 g Substanz = 3,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,5% O

Eine Wiederholung des Versuchs 24 lieferte 3,3710 g schokoladenbraune nitrathaltige Substanz.

0,6839 g Substanz = 0,1966 g Bi_2S_3 = 26,0 % Bi_2O_3
0,6839 g Substanz = 0,4288 g K_2SO_4 = 33,9% K_2O
0,3412 g Substanz = 3,9 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,9% O

Die bisher angewendeten Arbeitsmethoden zeigen im Versuch 24 deutlich, daß es auf diese Weise nicht gelingt zu einheitlichen Substanzen mit höherem Wismutpentoxydgehalt zu gelangen.

Versuch 25. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Peroxyd mit Salpetersäure isoliert.

24 ccm ca 90%iges Wasserstoffsuperoxyd werden mit 40 ccm 50%iger Kalilauge vermischt und in Kältemischung Eis-Kochsalz auf - 12° C gekühlt, dann vorsichtig mit 20 ccm eiskalter 20%iger Wismutnitratlösung versetzt. Es tritt plötzliche heftige Zersetzung unter Braunfärbung des Gemisches ein. Ist die heftige, mit Erwärmung des Reaktionsgemisches auf 60—70° verbundene Gasentwicklung beendet, setzt man nochmals 10 ccm ca 90%iges

tiefgekühltes Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Der braune Niederschlag wird nach wiederum beendeter Gasentwicklung in einem Glassintertiegel gesammelt und mehrere Male mit eiskalter Salpetersäure (s. = 1,15) gewaschen. Dabei färbt sich der hellschokoladenbraune Niederschlag fast schwarz, Der Rückstand wird auf Ton getrocknet und ist nach dem Trocknen nitrathaltig.

0, 1180 g Substanz = 0,0892 g $BiPO_4$ = 51,3% Bi = 58,0% Bi_2O_3
0,1180 g Substanz = 0,0046 g K_2SO_4 = 2,1% K_2O
0,1180 g Substanz = 1,9 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. 00218) = 1,3% O

Im Wasserstoffstrom:

0,0896 g Substanz = 0,0462 g Bi = 51,6% Bi
0,0896 g Substanz = 0,0276 g H_2O = 27,4% Gesamtsauerstoff.

Der Versuch wurde wiederholt und ein fast schwarzes nitrathaltiges Produkt erhalten.

0,1230 g Substanz = 0,1045 g $BiPO_4$ = 58,4% Bi = 65,1% Bi_2O_3
0,1230 g Substanz = 0,0048 g K_2SO_4 = 2,1% K_2O
0,1230 g Substanz = 2,6 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 00218) = 1,7% O

Im Wasserstoffstrom:

0,0628 g Substanz = 0,0369 g Bi = 58,8% Bi
0,0628 g Substanz = 0,0214 g H_2O = 30,3% Gesamtsauerstoff

Die Methode, das Wismutperoxyd mit verdünnter Salpetersäure aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, hat den Vorteil, daß der Wismutpentoxydgehalt erhöht wird, aber den Nachteil, daß es schwierig ist, die Substanzen nitratfrei zu bekommen.

Versuch 26. Oxydation von Wismutnitrat in Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Peroxyd mit Salpetersäure isoliert.

Ansatz und Arbeitsweise wie bei Versuch 25. Da ein Teil des mit Salpetersäure gewaschenen Peroxydgemisches sich aus dem Glassintertiegel schwer entfernen läßt, wurde das gesamte Reaktionsgemisch in ein weites Reagenzrohr überführt; darin der Niederschlag drei Mal mit eiskaltem Wasser, dann mehrere Male mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) unter kräftigem Umschütteln dekantiert. Der tiefrotbraune Niederschlag wird dann

auf einem gehärteten Filter gesammelt und gut mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Der fast schwarze Rückstand wurde im Vakuum über Schwefelsäure 18 Tage getrocknet. Die Ausbeute an nitratfreier Substanz betrug 0,0614 g.

0,0614 g Substanz = 0,0664 g $BiPO_4$ = 82,9% Bi_2O_3 = 74,4% Bi
0,0614 g Substanz = 0,0034 g K_2SO_4 = 3,0% K_2O
0,0614 g Substanz = 1,25 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. 00218) = 1,6% O = 24,9% Bi_2O_5

Der Versuch wurde wiederholt, das fast schwarze nitratfreie Produkt im Vakuum über Schwefelsäure 18 Tage getrocknet. Ausbeute 0,0702 g.

0,0702 g Substanz = 0,0750 g $BiPO_4$ = 81,9% Bi_2O_3 = 73,4% Bi
0,0702 g Substanz = 0,0060 g K_2SO_4 = 4,6% K_2O
0,0702 g Substanz = 1,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. 00218) = 1,5% O = 23,3% Bi_2O_5

Von zwei weiteren Wiederholungen des Versuchs ließ man bei einer das Reaktionsprodukt im weiten Reagenzrohr mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) stehen. Am nächsten Morgen war der Niederschlag aufgelöst. Die andere Wiederholung lieferte 0,1898 g fast schwarze Substanz nach 20tägigem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure.

Im Wasserstoffstrom:

0,1898 g Substanz = 0,1430 g Bi = 75,3% Bi
0,1898 g Substanz = 0,0236 g H_2O = 11,1% Gesamtsauerstoff.

Durch gutes Nachwaschen mit Wasser läßt sich die im Versuch 25 noch nitrathaltige Substanz wie Versuch 26 zeigt, vom Nitrat befreien. Es entstehen dann Produkte, die einigermaßen gleichartig zusammengesetzt sind.

Versuch 27. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Peroxyd mit Essigsäure isoliert.

Das auf die übliche Weise hergestellte Peroxyd-Oxydgemisch wird einerseits um den Nitratgehalt der fertigen Substanz von vornherein zu vermeiden, andererseits, um reines Wismutpentoxyd zu bekommen, im weiten Reagenzrohr mehrere Male mit eiskaltem Wasser und dann mit eiskalter doppelt normaler Essigsäure dekantiert. Der bleibende tiefbraune Rückstand wird auf

einem gehärteten Filter gesammelt und 16 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an fast schwarz gefärbter nitratfreier Substanz beträgt 0,1156 g

0,1156 g Substanz = 0,1336 g $BiPO_4$ = 88,6% Bi_2O_3
0,1156 g Substanz = 0,0032 g K_2SO_4 = 1,5% K_2O
0,1156 g Substanz = 2,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. 00218) = 1,6% O = 24,9% Bi_2O_5

Die Isolierung des Wismutpentoxyds gelingt mit Essigsäure nicht besser als mit Salpetersäure.

Versuch 28. Oxydation von Wismutchlorid bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge, um nitratfreie Produkte zu erhalten.

Zu einem tiefgekühlten Gemisch von 24 ccm ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd mit 40 ccm 50%iger Kalilauge werden vorsichtig 20 ccm eiskaltes salzsaure Wismutchloridlösung hinzugesetzt. Mit plötzlich einsetzender heftiger Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Nach beendeter Gasentwicklung werden nochmals 10 ccm tiefgekühltes Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt; die nun wiederum plötzlich beginnende Zersetzung ist explosionsartig heftig. Beim Dekantieren des gelben Niederschlags mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) wird der Niederschlag rein weiß und entwickelt nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure kein Clor. Eine Wiederholung dieses Versuchs hatte dasselbe Ergebnis. Die salzsaure Wismutchloridlösung ist demnach als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Wismutperoxyden mit Wasserstoffsuperoxyd nicht geeignet.

Versuch 29. Oxydation einer Aufschlämmung von Wismutkarbonat in Essigsäure bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge.

Das übliche Wasserstoffsuperoxyd-Kalilauge-Gemisch wird nach guter Kühlung vorsichtig mit 20 ccm einer 20%igen Aufschlämmung von Wismutkarbonat mit doppelt normaler Essigsäure versetzt. Erst nach einiger Zeit tritt die plötzlich einsetzende heftige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter Braunfärbung der Substanz auf. Nachdem nochmals Wasserstoffsuperoxyd

vorsichtig hinzugefügt wurde, wurde das Reaktionsgemisch mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) dekantiert, gut mit Wasser nachgewaschen und 14 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an fast schwarzem nitratfreiem Produkt beträgt 0,1428 g.

0,1428 g Substanz = 0,1638 g $BiPO_4$ = 87,4% Bi_2O_3
0,1428 g Substanz = 0,0030 g K_2SO_4 = 1,1% K_2O
0,1428 g Substanz = 4,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00218) = 2,4% O = 37,3% Bi_2O_5

Der Versuch wurde nachgearbeitet, der braune Niederschlag 17 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an fast schwarz gefärbter nitratfreier Substanz betrug 0,1646 g.

0,1646 g Substanz = 0,1922 g $BiPO_4$ = 89,5% Bi_2O_3
0,1646 g Substanz = 0,0036 g K_2SO_4 = 1,2% K_2O
0,1646 g Substanz = 4,7 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00218) = 2,3% O = 35,8% Bi_2O_5

Die Aufschlämmung von Wismutkarbonat in Essigsäure ist demnach ein noch besseres Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wismutperoxyd mit Wasserstoffsuperoxyd als die salpetersauere Wismutnitratlösung.

Versuch 30. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Natronlauge. Peroxyd mit Salpetersäure isoliert.

Verwendet wurde die Arbeitsweise von Versuch 26 mit denselben Mengenverhältnissen, anstelle der 50%igen Kalilauge wird aber 50%ige Natronlauge verwendet. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds tritt sehr schnell und fast explosionsartig ein. Das braune Reaktionsgemisch wird im weiten Reagenzrohr mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) dekantiert und nach gutem Auswaschen mit eiskaltem Wasser 17 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist fast schwarz gefärbt. Die Ausbeute beträgt nur 0,0462 g.

0,0462 g Substanz = 0,0530 g $BiPO_4$ = 87,9% Bi_2O_3
0,0462 g Substanz = 0,0026 g Na_2SO_4 = 2,5% Na_2O
0,0462 g Substanz = 1,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00218) = 2,3% O = 35,8% Bi_2O_5

Die Verwendung der Natronlauge anstelle der Kalilauge lie-

fert zwar etwas bessere Ausbeuten an Wismutpentoxyd, dafür aber geringere Gesamtausbeute an Substanz infolge der außerordentlich heftigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes unter diesen Bedingungen.

Versuch 31. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 25 %igem Ammoniak. Peroxyd mit Salpetersäure isoliert.

24 ccm ca. 90 %iges Wasserstoffsuperoxyd werden mit 40 ccm 25%igem Ammoniak gemischt und dann in Kältemischung Eis-Kochsalz gekühlt. Dann setzt man vorsichtig 20 ccm eisgekühlte 20 %ige Wismutnitratlösung hinzu. Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich heftig, allerdings beginnt die Zersetzung erst nach einiger Zeit unter Braunfärbung des Reaktionsgemisches. Nach beendeter Gasentwicklung wird nochmals 10 ccm tiefgekühltes Wasserstoffsuperoxyd zugegeben und nach wiederum beendeter Gasentwicklung in einem weiten Reagensrohr mehrmals in der üblichen Weise mit verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) dekantiert, mit Wasser gut nachgewaschen und 12 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die gelbbraune Substanz (Ausbeute 0,0208 g) entwickelt mit verdünnter Salzsäure kein Chlor. Es ist wahrscheinlich Zersetzung eingetreten.

0,0208 g Substanz = 0,0202 g $BiPO_4$ = 74,4% Bi_2O_3

Eine Wiederholung des Versuchs liefert 0,2486 g fast schwarzer Substanz, die 12 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,2486 g Substanz = 0,2764 g $BiPO_4$ = 85,2% Bi_2O_3

0,2486 g Substanz = 5 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. 00218) = 1,6% O = 24,9% Bi_2O_5

Demnach entsteht auch bei Gegenwart von Ammoniak Wismutpentoxyd bei der Oxydation von Wismutverbindungen mit Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch in schlechterer Ausbeute bezüglich des Wismutpentoxydgehaltes, als bei Verwendung von fixem Alkalihydroxyd.

C. Versuche zur Darstellung eines Wismutperoxyds mit ozonisiertem Sauerstoff.

Der zur Oxydation verwendete ozonisierte Sauerstoff wurde einem Ozonisator der Fa. Siemens & Halske entnommen und

enthielt ca 7% Ozon, wie durch Titration festgestellt wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit des ozonisierten Sauerstoffs wurde mit Hilfe eines Riesenfeld'schen Strömungsmessers kontrolliert und betrug im Durchschnitt $^1/_5$ Liter Sauerstoff pro Minute.

Bei den folgenden Versuchen wurden verschiedene Apparaturen benutzt, die zunächst beschrieben werden sollen.

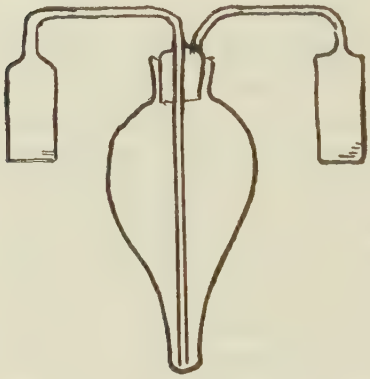


Bild 1.

Zum Durchleiten durch Lösungen, versuchsweise auch durch Suspensionen wurde ein Spitzgefäß verwendet. (Bild 1) Der Stopfen, der Zu- und Ableitungsrohr führt, ist eingeschliffen. Die Enden der Zu- und Ableitungsröhren sind etwas erweitert und mit Verbindungsgefäßen (Bild 2) an den Ozonisator bzw. an den Abzug angeschlossen.

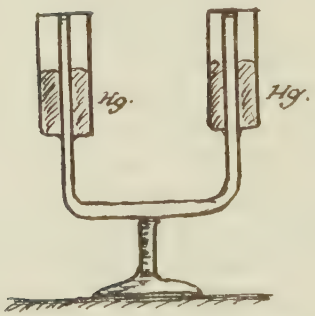


Bild 2.

Als man in diesem Apparat Suspensionen mit ozonisiertem Sauerstoff behandelte, beobachtete man, daß eine Einwirkung auf die Suspension eigentlich nur oberflächlich eintrat. Um daher eine größere Oberfläche des zu bearbeitenden Präparates zu gewährleisten, wurde die Substanz zum Brei angerührt und auf Siebplatten gebracht. Die Siebplatten befinden sich in einem zylindrischem Gefäß (Bild 3) und sind durch etwa 1 cm breite Glasringe, die sich an die Gefäßwand anschließen, von einander getrennt. Der Stopfen des Gefäßes ist eingeschliffen und trägt Zu- und Ableitungsrohr.

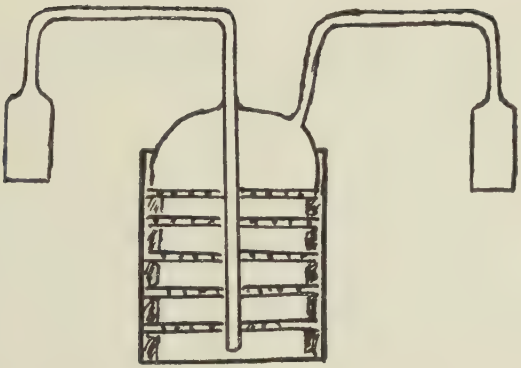


Bild 3.

Da auch mit Hilfe dieses Apparates nur oberflächliche Veränderung des Produktes eintrat, wurde versucht, die Substanz in Breiform in einem Strom von ozonisiertem Sauerstoff zu schütteln (Bild 4 u. 5) s. Anhang*). Der dem Ozonisator entnommene ozonisierte Sauerstoff wird durch ein zweimal rechtwinklich gebogenes Verbindungsrohr mit Hilfe von Verbindungsgefäßen durch eine Glasspirale der Schüttelbirne zugeführt, das Ableitungsrohr setzt am oberen Ende der Birne an und ist wiederum mit Hilfe einer Glasspirale mit einem Verbindungsgefäß verbunden. Das Einleitungsrohr ist bis auf den Boden der Schüttelbirne durchgeführt. Hinter die Apparatur geschaltet ist ein Tropfenzähler, der gestattet, Undichtigkeiten und sonstige Fehler des Apparates festzustellen.

Die Schüttelbirne ist mit Hilfe zweier Blechstreifen, die mit gedrehtem Kupferdraht verbunden sind, elastisch aufgehängt. Ein weiterer Blechstreifen ist ebenso mit einem gedrehten Kupferdraht mit einer kleinen Exzenterscheibe verbunden, die ihrerseits über eine Transmission mit einem Elektromotor in Verbindung steht. Der seitliche Tubus dient zum Füllen und Entleeren der Birne. Das Bild 4 gibt ein Gesamtbild der Apparatur, Bild 5 zeigt das eigentliche Reaktionsgefäß vergrößert. Sämtliche Schliffteile werden mit etwas Paraffinöl gedichtet.

Die Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff auf trockenes, feingepulvertes Wismuthydroxyd läßt sich in diesem Apparat nicht

*) Die Aufnahmen fertigte Herr stud. phil. Heinz Burgemeister an, dem ich an dieser Stelle für seine wertvolle Mitarbeit herzlichst danken möchte.

gut ausführen. Beim Schütteln bleibt das schwere Wismuthydroxydpulver am Boden der Schüttelbirne liegen, sodaß keine gründliche Durchmischung erfolgte.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine Drehtrommel aus Glas konstruiert (Bild 6 und 7 s. Anhang.)

Durch die Zuleitungsröhre über ein Verbindungsgefäß gelangt der ozonisierte Sauerstoff durch ein einmal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das den Laufschliff trägt, in die Drehtrommel. Zwischen Laufschliff und Trommel liegt ein seitlicher Tubus zum Beschicken und Entleeren der Trommel. Ein zweiter Tubus dient demselben Zweck. Das Ableitungsrohr, das in einem, dem ersten genau gleichen Laufschliff steckt, ist mit einer Kugel, in die das eigentliche Ableitungsrohr hineinragt, verbunden. Die verengten Teile an den Enden der Trommel werden mit Glaswolle verstopft, um ein Verstauben des Wismuthydroxyds zu verhindern. Die Trommel ist genau zylindrisch, hat aber eine Rille, die ein Rutschen des Pulvers an den Wänden verhindert und gewährleistet, daß das Pulver sich bei einer Umdrehung der Trommel mindestens einmal überschlägt. Als Riemenscheibe ist ein Suberitring, der eine Rille hat, auf die Trommel aufgeleimt und steht über eine Transmission mit dem Motor in Verbindung, der durch Widerstände so weit abgedrosselt ist, daß die Trommel etwa 30 Umdrehungen in der Minute macht. An die Laufschliffe angeschmolzen sind kleine Trichterchen, die mit sirupöser Phosphorsäure gefüllt werden und so eine kontinuierliche Schmierung der Laufschliffe und gleichzeitig ihre Abdichtung ermöglichen. Ueberschüssige Phosphorsäure, die an den spitzen Enden der Schliffe abläuft, wird in kleinen mit eingeschliffenen Stopfen verschlossenen Vorratsgefäßen gesammelt und von Zeit zu Zeit abgelassen. Die übrigen Schliffe wurden mit etwas Paraffinöl gedichtet.

Eine weitere Möglichkeit, gute Durchmischung des ozonisierten Sauerstoffs mit dem Reaktionsgut zu erzielen und gleichzeitig eine Vergrößerung der Oberfläche zu erreichen, gestattete ein Rührapparat (Bild 8 und 9 s. Anhang). Das Reaktionsgefäß ist genau zylindrisch und hat ein seitliches Ableitungsrohr. Oberhalb des Ableitungsrohres ist ein etwas weiterer Glasmantel angeschmolzen. Der Zwischenraum zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Glas-

mantel wird mit Wasser gefüllt und darin läuft eine Glocke, die an den Rührer angeschmolzen ist.

Der Rührer ist durch einen Quecksilberverschluß mit dem Zuleitungsrohr vom Ozonisator verbunden und wird in Metallhülsen geführt. Er läuft unten in ein T-Stück aus, das platt gedrückt ist und das an den äußersten Enden nach unten hin je eine Oeffnung für den ozonisierten Sauerstoff hat. Der Rührer wird so eingespannt, daß er dicht über dem Boden des Reaktionsgefäßes läuft Durch den ausperlenden ozonisierten Sauerstoff wird auch am Boden liegendes Pulver mit hochgerissen, sodaß gute Durchmischung gewährleistet wird.

Versuch 32. Oxydation einer Wismutnitratlösung.

40 ccm einer möglichst wenig sauren 20%igen Wismutnitratlösung werden im Spitzgefäß 5 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Die Flüssigkeit wird in keiner Weise verändert. Beim Fällen der stark nach Ozon riechenden Lösung mit Natronlauge entsteht rein weißes Wismuthydroxyd. Peroxyd ist also nicht entstanden.

Versuch 33. Oxydation einer Aufschlämmung von Wismutkarbonat in Essigsäure.

30 g Wismutkarbonat werden mit 40 ccm doppelt normaler Essigsäure aufgeschlämmt und im Rührapparat 33 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Nach 13 stündiger Versuchsdauer war keine Verfärbung der Substanz wahrnehmbar, es wurden dann 20 ccm 50%ige Kalilauge zugesetzt und der Versuch zu Ende geführt. Auch dann trat keine Verfärbung der Substanz ein. Demnach entsteht auch bei Gegenwart von Essigsäure kein Peroxyd.

Versuch 34. Oxydation einer Aufschlämmung von Wismutkarbonat in Propionsäure.

20 g Wismutkarbonat werden mit 40 ccm Propionsäure aufgeschlämmt und der Rührapparatur 27 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Die Aufschlämmung bleibt rein weiß, Peroxyd ist nicht entstanden.

Versuch 35. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 75%igen Kalilauge.

50 ccm einer 20%igen Wismutnitratlösung wurden mit einer Lösung von 75 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser versetzt. Ein Teil dieser Lösung wird im Spitzgefäß 5 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Bald nach Beginn des Versuchs tritt Gelbfärbung des Breis ein, die mit der Zeit dunkler wird und schließlich gelbbraun ist. Der Niederschlag wurde in einem Glassintertiegel gesammelt und durch 10maliges Auffüllen des Tiegels mit kaltem Wasser gewaschen und dann auf Ton getrocknet. Das trockene Produkt ist gelbbraun gefärbt. Beim Uebergießen mit verdünnter Salzsäure wird es zuerst weiß und löst sich dann, dabei tritt geringe Gasentwicklung auf, die sich durch den Geruch nicht identifizieren läßt.

0,5354 g Substanz = 0,5602 g $BiPO_4$ = 80,2% Bi_2O_3
0,5354 g Substanz = 0,0076 g K_2SO_4 = 0,8% K_2O
0,3600 g Substanz = 0,8 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 00656) = 0,2% O.

Kalialkalische Suspension von Wismuthydroxyd wird also von Ozon oxydiert.

Versuch 36. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge.

25 ccm 20%ige Wismutnitratlösung wird mit 50 ccm 50%iger Kalilauge vermischt und der stark alkalische Wismuthydroxydbrei 10 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Der Brei färbt sich braun und wird durch einen Glassintertiegel filtriert, der zurückbleibende Niederschlag durch 10maliges des Tiegels mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Rückstand ist braun und enthält kein Nitrat.

0,3540 g Substanz = 0,3702 g $BiPO_4$ = 80,1% Bi_2O_3
0,3540 g Substanz = 0,0070 g K_2SO_4 = 1,1% K_2O
0,3090 g Substanz = 1,7 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 00656) = 0,4% O = 6,2% Bi_2O_5

Die Veränderung der Konzentration bedingt in diesem Fall Verbesserung der Wismutpentoxydausbeute.

Versuch 37. Oxydation von Wismutnitrat bei Gegenwart von 50%iger Kalilauge. Waschen mit heißem Wasser.

25 ccm 20%ige Wismutnitratlösung wird mit 50 ccm 50%iger Kalilauge vermischt und der entstehende stark alkalische Wismuthydroxydbrei im Spitzgefäß 10 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Die braune Substanz wird in einem Glassintertiegel gesammelt und durch 16maliges Auffüllen des Tiegels mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser war dann weder gegen Phenolphtalein noch gegen Lakmus alkalisch, der Rückstand ist aber zersetzt worden. Die nur noch hellbraun gefärbte Substanz ist nitratfrei.

0,3580 g Substanz = 0,4376 g $BiPO_4$ = 93,7% Bi_2O_3
0,3580 g Substanz = 0,0042 g K_2SO_4 = 0,6% K_2O
0,3208 g Substanz = 0,3 ccm 1,1 n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 00656) = 0,1% O = 1,5% Bi_2O_5

Dieser Versuch bestätigt die schon bei den Oxydationsversuchen mit Wasserstoffsuperoxyd gemachte Erfahrung, daß die Wismutperoxydgemische gegen heißes Wasser unbeständig sind.

Versuch 38. Oxydation eines kalialkalischen Wismuthydroxydbreis. Peroxyd mit Salpetersäure isoliert.

Aus Wismutnitratlösung wird mit Natronlauge Wismuthydroxyd gefällt, abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das noch feuchte Hydroxyd wird mit 50%iger Kalilauge zu einem steifen Brei verrieben und im Siebplattenapparat 21 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Unten in den Apparat füllt man etwas 50%ige Kalilauge, sodaß das Hydroxyd durch mitgerissene Kalilauge dauernd feucht bleibt. Sofort nach Beginn des Versuchs entsteht oberflächlich eine braune Schicht, die mit der Zeit schmutzig grün wird. Diese wird nach Beendigung des Versuchs zusammen mit überschüssigem Hydroxyd von den Siebplatten mit Wasser abgespült und im Glassintertiegel gesammelt. Der bleibende Rückstand ist schwach gelb gefärbt und nicht homogen. Um nach Möglichkeit überschüssiges Hydroxyd zu entfernen, wird der Niederschlag mehrmals mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) gewaschen und mit eiskaltem Wasser nachgewaschen, bis

das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Der tief dunkelbraun gefärbte nitrathaltige Rückstand wurde auf Ton getrocknet.

0,1642 g Substanz = 0,2016 g $BiPO_4$ = 94,1% Bi_2O_3
0,1642 g Substanz = 0,0052 g K_2SO_4 = 1,7% K_2O
0,1288 g Substanz = 2,2 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. =00656) = 1,4% O

Gegen Ferrosulfat:

0,1600 g Substanz = 3,5 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung
(log. F. = 00858) = 1,8% O

Durch das Isolieren mit Salpetersäure wird der Sauerstoffgehalt erheblich heraufgedrückt. Die alkalihaltige Substanz betätigt ihren aktiven Sauerstoff auch gegen schwefelsaure Ferrosulfatlösung.

Eine Wiederholung des Versuchs 38 lieferte eine fast schwarze nitrathaltige Substanz mit folgenden Analysenwerten.

0,1346 g Substanz = 0,1647 g $BiPO_4$ = 93,8% Bi_2O_3
0,1346 g Substanz = 0,0050 g K_2SO_4 = 2,0% K_2O
0,1572 g Substanz = 2,6 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 1,4% O.

Die beiden Peroxydgemische stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit ihren Analysenwerten überein.

Versuch 39 Oxydation eines kalialkalischen Wismuthydroxydbreis. Peroxyd mit Seignettesalz isoliert.

Mit Natronlauge gefälltes und mit heißem Wasser gut ausgewaschenes Wismuthydroxyd wird noch feucht mit 50%iger Kalilauge zu einem steifen Brei verrieben. Dieser Brei wird in der üblichen Weise im Siebplattenapparat 22 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Der nicht homogene schwach braun gefärbte Niederschlag wird im Glassintertiegel mit eiskalter kalialkalischer Seignettesalzlösung mehrere Male gewaschen, mit Wasser nachgewaschen, bis die alkalische Reaktion des Waschwassers verschwindet und dann auf Ton getrocknet. Der bleibende Rückstand ist gelbbraun gefärbt, nitratfrei aber nicht homogen.

0,3132 g Substanz = 0,3626 g $BiPO_4$ = 88,7% Bi_2O_3
0,3132 g Substanz = 0,0042 g K_2SO_4 = 0,7% K_2O
0,6994 g Substanz = 1,1 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00656) = 0,1% O = 1,5% Bi_2O_5

Seignettesalzlösung ist demnach als Isolierungsmittel für Wismutperoxyd nicht geeignet.

Versuch 40. Oxydation eines kalialkalischen Wismuthydroxydbreis. Der Brei wird umgearbeitet.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie bei Versuch 39 Während der 21 Stunden dauernden Behandlung mit ozonisiertem Sauerstoff wird der Brei auf den Siebplatten mehrmals umgearbeitet, um dem Ozon wieder neue Oberfläche zu bieten. Nach beendetem Versuch wird der Niederschlag in der üblichen Weise mit verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute ist durch das Umarbeiten während des Versuchs nicht wesentlich erhöht worden. Die trockene braune Substanz enthält Nitrat.

0,1378 g Substanz = 0,1319 g $BiPO_4$ = 73,4% Bi_2O_3
0,1378 g Substanz = 0,0062 g K_2SO_4 = 2,4% K_2O
0,1378 g Substanz = 2,4 ccm 1/10n $Na_2S_2O_8$ Lösung (log. F. = 00218) = 1,4% O

Im Wasserstoffstrom

0,1320 g Substanz = 0,0870 g Bi = 65,9% Bi
0,1320 g Substanz = 0,0440 g H_2O = 29,6% Gesamtsauerstoff.

Versuch 41. Oxydation eines ammoniakalischen Wismuthydroxydbreis.

Aus Wismutnitratlösung wird mit Ammoniak Wismuthydroxyd gefällt, abfiltriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und mit 25%igen Ammoniak zu einem steifen Brei angerührt. Dieser Brei wird im Siebplattenapparat 21 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Dunkelfärbung des Hydroxyds tritt erst ein, wenn das Ammoniak vom Ozon zerstört ist. Während des Versuches wurde aus denselben Gründen wie bei Versuch 40 das Hydroxyd mehrere Male umgearbeitet. Nach beendetem Versuch wird der Brei in einem weitem Reagenzrohr mit eiskaltem Wasser, eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) des öfteren dekantiert, der Rückstand auf einem gehärtetem Filter mit Wasser gut nachgewaschen und auf einem Uhrgläschen im Vakuum über Schwefel-

säure 20 Tage getrocknet. Als Rückstand bleibt 0,1278 g braunschwarze nitrathaltige Substanz.

0,1278 g Substanz = 0,1466 g $BiPO_4$ = 87,9% Bi_2O_3

0,1278 g Substanz = 2,2 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 00218) = 1,4% O.

Nach dem Ergebnis dieses Versuchs muß auch feuchtes reines Wismuthydroxyd von ozonisiertem Sauerstoff angegriffen werden.

Versuch 42. Oxydation eines kalialkalischen Wismuthydroxydbreis. Peroxyd mit Essigsäure isoliert.

Die Arbeitsweise ist dieselbe wie bei Versuch 40. Das 21 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelte Reaktionsgemisch wird im weiten Reagenzrohr mit eiskaltem Wasser und dann mit eiskalter doppelt normaler Essigsäure dekantiert. Da das verwendete Wismuthydroxyd Oxyd enthielt, das von der Essigsäure nicht gelöst wird, konnte kein homogenes Produkt erhalten werden. Die Isolierung des Peroxyds mit Essigsäure ist also nur auf Peroxyd-hydroxydgemische anwendbar. Sie versagt, sowie Wismutoxyd im Gemisch vorhanden ist.

Versuch 43. Oxydation eines wässrigen Wismuthydroxydbreis.

Aus Wismutnitratlösung wird mit 25%igem Ammoniak Wismuthydroxyd gefällt, filtriert, mit heißem Wasser gut gewaschen und noch feucht mit Wasser zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt. Der Brei wird Rührapparat unter kräftigem Umrühren mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt und bräunt sich dabei allmählich. Nach 8stündiger Ozonisation wird ein Teil abfiltriert und daraus in der üblichen Weise mit eiskalter verdünnter Salpetersäure eine braune Substanz isoliert, die in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure 17 Tage getrocknet wurde. Der Rückstand ist braunschwarz und nitratfrei.

0,0732 g Substanz = 0,0778 g $BiPO_4$ = 81,5% Bi_2O_3 = 73,1% Bi

0,0732 g Substanz = 1,5 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 01100) = 1,7% O = 26,5% Bi_2O_5

Der Rest des Wismutshydroxydbreis wird weiter mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt und nach insgesamt 22stündiger Ozonisation der Versuch abgebrochen. Aus dem jetzt dunkler gefärbten Produkt wird wieder mit eiskalter verdünnter Salpetersäure das Peroxydgemisch isoliert und 14 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Der Rückstand ist fast schwarz gefärbt und nitrathaltig.

0,4638 g Substanz = 0,5020 g $BiPO_4$ = 83,0% Bi_2O_3 = 74,4% Bi
0,1336 g Substanz = 0,1445 g $BiPO_4$ = 82,9% Bi_2O_3 = 74,4% Bi
0,4368 g Substanz = 25,6 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 4,5% O
0,1336 g Substanz = 6,9 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 4,3% O

Im Wasserstoffstrom:

0,2348 g Substanz = 0,0418 g H_2O = 15,8% Gesamtsauerstoff
0,1000 g Substanz = 0,0178 g H_2O = 15,8% Gesamtsauerstoff
0,2348 g Substanz = 0,1776 g Bi = 84,4% Bi_2O_3 = 75,6% Bi
0,1000 g Substanz = 0,0752 g Bi = 83,9% Bi_2O_3 = 75,2 % Bi

Gegen Ferrosulfat:

0,2668 g Substanz = 0,5 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung
(log. F. = 00858) = 0,2% O
0,2124 g Substanz 3,3 ccm NO bei 15° und 755 mm = 1,0% N

Im Sauerstoffstrom:

0,2848 g Substanz = 0,0168 g H_2O = 0,7% H
0,2848 g Substanz = 0,2356 g Bi_2O_3 = 82,7% Bi_2O_3

Die Dauer der Ozonisation hat also Einfluß auf die Wismutpentoxydausbeute. Die hier erhaltenen Substanzen sind wirklich alkalifrei. Deshalb betätigen sie auch gegen Ferrosulfat nur einen geringen Teil ihres aktiven Sauerstoffs. Aus der festgestellten Menge Stickstoff läßt sich mit Sicherheit der Teil des aktiven Sauerstoffs, der dem Nitrat entstammt, nicht berechnen.

Versuch 44. Oxydation eines dicken wässrigen Wismuthydroxydbreis.

Ein dicker Wismuthydroxydbrei, den man sich auf die übliche Weise hergestellt hat, wird im Rührapparat 37 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Nach beendetem Versuch wird der jetzt hellbraune Brei wieder mit eiskalter verdünnter

Salpetersäure behandelt und das so gewonnene Peroxyd auf einem Uhrgläschen in Sauerstoffatmosphäre 13 Tage getrocknet. Der fast schwarze trockene Rückstand enthält Nitrat.

0,2001 g Substanz = 0,2178 g $BiPO_4$ = 83,4% Bi_2O_3 = 74,8% Bi

0,2001 g Substanz = 19,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 7,9% O

Im Wasserstoffstrom:

0,2760 g Substanz = 0,0621 g H_2O = 19,7% Gesamtsauerstoff.

Im Sauerstoffstrom:

0,5374 g Substanz = 0,0294 g H_2O = 0,6% H

0,5374 g Substanz = 0,4510 g Bi_2O_3 = 83,9% Bi_2O_3 = 75,2% Bi

Gegen Ferrosulfat:

0,2020 g Substanz = 0,8 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung
(log. F. = 00858) = 0,4% O

0,4450 g Substanz = 12,1 ccm NO bei 15° und 755 mm = 1,7% N

Die Anwendung eines dicken Breis von Wismuthydroxyd ist demnach für die Oxydation vorteilhafter als die Verwendung einer dünnen Aufschlämmung.

Versuch 45. Oxydation eines kalialkalischen Wismuthydroxydbreis.

Frisch mit Ammoniak gefälltes Wismuthydroxyd wird, nach dem es mit heißem Wasser gut gewaschen wurde, auf dem Wasserbad getrocknet. Das trockene Hydroxyd wird mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, mit Glasperlen gemischt und der Schüttelbirne mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Nach 14 stündiger Versuchsdauer war das Hydroxyd noch unverändert. Jetzt wurde etwas konzentrierte Kalilauge zugesetzt und noch 34 Stunden im Strom von ozonisiertem Sauerstoff geschüttelt. Allmählich färbt sich das Produkt braun. Nach beendetem Versuch wird die eine Hälfte des ozonisierten Produktes in einem weiten Reagenzrohr mit eiskaltem Wasser dekantiert. Da nach zweimaligem Dekantieren die über der Hauptmenge des sich absetzenden Produktes stehende Flüssigkeit stark getrübt ist und beim Filtrieren durchläuft, wird der Gesamtniederschlag im Gassintertiegel abgesaugt und durch 10maliges Auffüllen des Tiegels mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat vom letzten Auswaschen ist gegen Lackmus neutral. Der so behandelte Niederschlag wird

dann 14 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet, er ist dann hellbraun gefärbt und nitratfrei.

0,9816 g Substanz = 1,1762 g $BiPO_4$ = 89,8% Bi_2O_3 = 80,5% Bi
0,9816 g Substanz = 0,0172 g K_2SO_4 = 0,9% K_2O
0,9816 g Substanz = 8,4 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 0,7% O

Im Wasserstoffstrom:

0,6214 g Substanz = 0,0600 g H_2O = 8,6% Gesamtsauerstoff
0,6214 g Substanz = 0,4984 g Bi = 88,8% Bi_2O_3 = 79,7% Bi

Gegen Ferrosulfat:

0,9444 g Substanz = 3,2 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung
(log. F. = 00858) = 0,3% O

Im Sauerstoffstrom:

1,3854 g Substanz = 0,0224 g H_2O = 0,2% H.
1,3854 g Substanz = 1,2389 g Bi_2O_3 = 89,4% Bi_2O_3 = 80,2% Bi

Die andere Hälfte der Substanz wird in der üblichen Weise mit eiskalter verdünnter Salpetersäure dekantiert und im Glassintertiegel durch 10maliges Auffüllen des Tiegels mit kaltem Wasser gut nachgewaschen. Nach dem 12tägigen Trocknen in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure hinterbleibt eine braunschwarze nitrathaltige Substanz.

0,2834 g Substanz = 0,3210 g $BiPO_4$ = 86,7% Bi_2O_3 = 77,9% Bi
0,2384 g Substanz = 0,0072 g K_2SO_4 = 1,4% K_2O
0,2384 g Substanz = 13,3 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 3,9% O

Im Wasserstrom:

0,3466 g Substanz = 0,0583 g H_2O = 14,9% Gesamtsauerstoff
0,3466 g Substanz = 0,2642 g Bi = 85,0% Bi_2O_3 = 76,3% Bi

Gegen Ferrosulfat:

0,2868 g Substanz = 1,3 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung
(log. F. 00858) = 0,4% O

Im Sauerstoffstrom:

0,5844 g Substanz = 0,0262 g H_2O = 0,5% H
0,5844 g Substanz = 0,5056 g Bi_2O_3 = 86,5% Bi_2O_3 = 77,6% Bi
0,4280 g Substanz = 6,7 ccm NO bei 15° und 755 mm = 1,0% N

Da das auf dem Wasserbade getrocknete und dann mit Wasser wieder aufgeschlämmte Wismuthydroxyd von ozonisiertem Sauerstoff nicht angegriffen wird, wurde das Ausgangsmaterial

analysiert. Der Analyse nach ist es weder Wismuthydroxyd noch BiO (OH), sondern ein Gemisch von Beiden, das noch mechanisch Wasser eingeschlossen hat.

0,3990 g Substanz = 0,4278 g $BiPO_4$ = 73,7% Bi
ber. für $Bi(OH)_3$ = 86,4% Bi
ber. für BiO(OH) = 80,4% Bi

Im Wasserstoffstrom:

0,3172 g Substanz = 0,2346 g Bi = 74,0% Bi
0,3172 g Substanz = 0,0976 g H_2O = 27,3% Gesamtsauerstoff
ber. für $Bi(OH)_3$ = 18,5% Gesamtsauerstoff
ber. für BiO (OH) = 13,2% Gesamtsauerstoff

Im Sauerstoffstrom:

0,4510 g Substanz = 0,3676 g Bi_2O_3 = 73,2% Bi
0,4510 g Substanz = 0,0294 g H_2O = 0,7% H
ber. für $Bi(OH)_3$ = 1,2% H
ber. für BiO (OH) = 0,4% H

Es wird also nur frisch hergestelltes noch feucht verarbeitetes Wismuthydroxyd vom Ozon angegriffen; trocknet man es erst auf dem Wasserbad, ist zur Oxydation Gegenwart von Alkalihydroxyd notwendig.

Versuch 46. Oxydation eines wässrigen Wismuthydroxydbreis.

Aus Wismutnitratlösung wird mit 25%igem Ammoniak Wismuthydroxyd gefällt, abfiltriert, mit heißem Wasser gut nachgewaschen. Etwa 100 g des feuchten Hydroxyds wird mit Wasser zu einem dicken Brei angerieben und in der Schüttelbirne 62 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Der Brei wird bald nach Beginn des Versuchs bräunlich und ist nach beendeter Ozonisation hellbraun gefärbt. Die Hälfte des hellbraunen Produktes wird in der üblichen Weise mit eiskaltem Wasser und mit eiskalter verdünnter Salpetersäure dekantiert. Der entstehende schwarzbraune Rückstand wird im Glassintertiegel durch 12maliges Auffüllen des Tiegels mit eiskaltem Wasser nachgewaschen und auf einem Uhrgläschen 20 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Es hinterbleiben 0,2415 g fast schwarzer nitratfreier Substanz

0,1044 g Substanz = 0,1206 g $BiPO_4$ = 88,5% Bi_2O_3

0,1044 g Substanz = 4,2 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F = 97469) = 3,0% O

Im Sauerstoffstrom:

0,1086 g Substanz = 0,0086 g H_2O = 0,9% H

0,1086 g Substanz = 0,0956 g Bi_2O_3 = 88,8% Bi_2O_3

Gegen Ferrosulfat:

0,0285 g Substanz = 0,2 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung (log. F. = 00858) = 0,05% O

Die andere Hälfte des hellbraunen Produktes wird in ein weites Reagenzrohr überführt, mit eiskalter ca 67%iger Salpetersäure dekantiert und dann mehrere Male mit eiskaltem Wasser. Der rotbraune Rückstand wird im Glassintertiegel gesammelt und durch 12maliges Auffüllen des Tiegels mit eiskaltem Wasser gewaschen, und dann 20 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Die rotbraune Substanz enthält kein Nitrat.

0,1628 g Substanz = 0,1852 g $BiPO_4$ = 87,2% Bi_2O_3

0,1628 g Substanz = 8,6 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 97469) = 4,0% O

Im Sauerstoffstrom:

0,3742 g Substanz = 0,0301 g H_2O = 0,9% H

0,3742 g Substanz = 0,3285 g Bi_2O_3 = 87,8% Bi_2O_3

Gegen Ferrosulfat:

0,0732 g Substanz = 0,1 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung (log. F. = 00858) = 0,01% O

Hochvakuumanalyse:

0,1770 g Substanz = 0,1549 g Bi_2O_3 = 87,5% Bi_2O_3

0,1770 g Substanz = 0,0145 g H_2O = 8,2% H_2O

0,1770 g Substanz = 0,0076 g O_2 = 4,3% O

0,1770 g Substanz = 9,2 cm Fall des Manometers = 5,3 ccm O_2 (Normalzustand) = 0,00758 O_2

Versuch 47. Oxydation eines wässrigen Wismuthydroxydbreis.

Aus Wismutnitratlösung wird mit 25%igem Ammoniak Wismuthydroxyd gefällt, abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Etwa 100 g des feuchten Hydroxyds wird mit Wasser zu einem dicken Brei verrieben und in der Schüttelbirne

61 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Alsbald tritt Braunfärbung des Hydroxyds ein. Nach beendetem Versuch wird die Hälfte des hellbraunen Produktes in ein weites Reagenzrohr überführt und durch Dekantieren mit eiskaltem Wasser und mit eiskalter verdünnter Salpetersäure (s = 1,15) und dann wieder mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Nach 10 tägigem Trocknen in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure hinterbleiben 0,6794 g braunschwarzer nitratfreier Substanz.

0,2104 g Substanz = 0,2437 g $BiPO_4$ = 88,9% Bi_2O_3
0,2104 g Substanz = 8,1 ccm 1 10 $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 01100) = 3,3% O

Hochvakuumanalyse:
0,2286 g Substanz = 0,2035 g Bi_2O_3 = 89,0% Bi_2O_3
0,2286 g Substanz = 0,0178 g H_2O = 7,8% H_2O
0,2286 g Substanz = 0,0073 g O_2 = 3,2% O
0,2286 g Substanz = 8,2 cm Fall des Manometers = 4,91 ccm O_2 (Normalzustand) = 0,0071 g O_2

Nach Lunge:
0,2300 g Substanz = 11,8 ccm feuchter Sauerstoff bei 17° und 744 mm = 10,6 ccm trockener Sauerstoff (Normalzustand) = 3,4% O.

Die andere Hälfte des hellbraunen Produktes wird nach beendeter Ozonisation in einem weiten Reagenzrohr mit eiskalter ca. 67%iger Salpetersäure, dann mehrmals mit eiskaltem Wasser dekantiert, im Glassintertiegel durch 12maliges Auffüllen des Tiegels mit eiskaltem Wasser gut nachgewaschen und 10 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält 0,5864 g rotbraune nitratfreie Substanz.

0,0746 g Substanz = 0,0882 g $BiPO_4$ = 87,1% Bi_2O_3
0,0746 g Substanz = 3,8 ccm 1/10 n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 01100) = 4,2% O

Hochvakuumanalyse:
0,1744 g Substanz = 0,1525 g Bi_2O_3 = 87,4% Bi_2O_3
0,1744 g Substanz = 0,0147 g H_2O = 8,4% H_2O
0,1744 g Substanz = 0,0072 g O_2 = 4,1% O
0,1744 g Substanz = 8,8 cm Fall des Manometers = 5,08 ccm O_2(Normalzustand) = 0,00726 g O_2

Nach Lunge:

0,2318 g Substanz = 15,7 ccm feuchter Sauerstoff bei 17° und 745 mm = 14,22 ccm trockener Sauerstoff (Normalzustand) = 4,4% O.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche 46 und 47.

(Sämtliche Werte sind in % angegeben.)

46a und 47a mit verdünnter Salpetersäure isoliert,
46b und 47b mit konzentrierter Salpetersäure isoliert.

Substanz	Bi_2O_3 als $BiPO_4$	Bi_2O_3 Hochvakuum	Bi_2O_3 im O_2-Strom	O nach Bunsen	O im Hochvakuum	O nach Lunge	H_2O Hochvakuum	H_2 im O_2 Strom
46a	88,5	—	88,8	3,0	—	—	—	0,9
47a	88,9	89,0	—	3,3	3,2	3,4	7,8	—
46b	87,2	87,5	87,8	4,0	4,3	—	8,2	0,9
47b	87,1	87,4	—	4,2	4,1	4,4	8,4	—

Substanz	Mittelwerte:				Berechnet			Summe
	Bi_2O_3	H_2O	O	H_2	Bi_2O_5	$Bi(OH)_3$	H_2O	
46a	88,65	—	3,0	0,9	46,9	51,9	1,85	100,65
47a	88,95	7,8	3,3	—	51,6	47,2	1,25	100,05
46b	87,5	8,2	4,15	0,9	64,5	30,35	5,0	99,85
47b	87,3	8,4	4,23	—	66,1	28,4	5,4	99,9

46,9% Bi_2O_5 verlangen für $Bi(OH)_5$ 8,5% H_2O; für H_3BiO_4 5,1% H_2O für $HBiO_3$ 1,7% H_2O

51,6% Bi_2O_5 verlangen für $Bi(OH)_5$ 9,3% H_2O; für H_3BiO_4 5,6% H_2O für $HBiO_3$ 1,8% H_2O

64,5% Bi_2O_5 verlangen für $Bi(OH)_5$ 11,7% H_2O; für H_3BiO_4 7,0% H_2O für $HBiO_3$ 2,3% H_2O

66,1% Bi_2O_5 verlangen für $Bi(OH)_5$ 12,0% H_2O; für H_3BiO_4 7,2% H_2O für $HBiO_3$ 2,4% H_2O

Es liegt demnach kein hydratisches Wismutpentoxyd vor.

Die übereinstimmenden Werte, die nach den verschiedensten Analysenmethoden für den aktiven Sauerstoff gefunden wurden, gestatten, auch bei den Substanzen den Wismutpentoxydgehalt zu

berechnen, bei denen nur eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs vorliegt. Die Berechnung liefert die folgende Tabelle, die zeigt, wie der Gehalt an Wismutpentoxyd bei den einzelnen Substanzen durch Aenderung der Versuchsbedingungen gesteigert werden konnte.

Sämtliche Werte in % angegeben.

Nitratfreie Substanz	O gefunden	Bi_2O_5 berechnet:	Versuchsbedingungen: Oxydationsmittel:	bei Gegenwart von:	gewaschen mit:
5	0,2	3,1	30% H_2O_2	50%iger KOH	Alkohol
6	0,2	3,1	30% H_2O_2	25%iger KOH	Alkohol
7	0,9 0,2	14,0 3,1	30% H_2O_2	75%iger KOH	Alkohol
10	0,06	0,9	30% H_2O_2	25%iges NH_3	Wasser
16	0,4	6,2	ca. 90% H_2O_2	75%iger KOH	Alkohol
17	0,1	1,5	ca. 90% H_2O_2	25%iges NH_3	Alkohol
18	0,5	7,8	ca. 90% H_2O_2	50%iger NaOH	Alkohol
21	0,4	6,2	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	heißem Wasser
22	0,5	7,8	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	b. 100° getrockn.
23	0,4	6,2	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	eingefroren in Aether — CO_2
26	1,6 1,5	24,9 23,3	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	HNO_3 (s = 1,15)
27	1,6	24,9	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	2n CH_3COOH
29	2,4 2,3	37,3 35,8	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	HNO_3 (s = 1,15)
30	2,3	35,8	ca. 90% H_2O_2	50%iger NaOH	HNO_3 (s = 1,15)
31	1,6	24,9	ca. 90% H_2O_2	25%iges NH_3	HNO_3 (s = 1,15)
36	0,4	6,2	Ozon	50%iger KOH	Wasser
37	0,1	1,5	Ozon	50%iger KOH	heißes Wasser
39	0,1	1,5	Ozon	50%iger KOH	Seignettesalz
43	1,7	26,5	Ozon	Wasser	HNO_3 (s = 1,15)
51	2,3	35,8	ca. 90% H_2O_2	50%iger KOH	HNO_3 (s = 1,15)
51	2,7	42,0	ca. 90% H_2O_2 + Ozon	50%iger KOH	HNO_3 (s = 1,15)
Merck'sches Präparat	2,6	40,4	Chlor	NaOH	HNO_3
Merck'sches Präparat gereinigt	3,2	49,8	Chlor	NaOH	HNO_3 (s = 1,15)
Merck'sches Präparat	3,4	53,6	Chlor + Ozon	NaOH (Wasser)	HNO_3 (s = 1,15)

Versuch 48. Oxydation von trockenem Wismuthydroxyd.

Wismuthydroxyd, das man aus Wismutnitratlösung mit 25%igem Ammoniak gefällt hat und das mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde, wurde im Vakuum über Chlorkalzium getrocknet. Das trockene Hydroxyd wird fein gepulvert, mit Glaskugeln gemischt und in der Drehtrommel 34 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Erst nach einiger Zeit färbt sich das Hydroxyd schwachbraun. Nach beendetem Versuch wurde versucht, aus diesem hellbraunen Produkt mit eiskalter ca 67%iger Salpetersäure Peroxyd zu isolieren. Bis auf wenige rote Flocken löst sich das gesamte Hydroxyd auf. Deshalb wurde sofort durch einen Glassintertiegel filtriert, jedoch lösen sich die wenigen roten Flocken schon während des Filtrierens unter geringer Gasentwicklung auf.

Ozon wirkt demnach auf gut getrocknetes Wismuthydroxyd nicht ein.

Versuch 49. Oxydation von trockenem Wismuthydroxyd.

Um die bei Versuch 48 gemachte Beobachtung zu bestätigen, wurde Wismuthydroxyd, das man sich in der üblichen Weise hergestellt hatte, fein gepulvert und über Phosphorpentoxyd mehrere Tage getrocknet. Die trockene Substanz wurde ohne Zusatz von Glasperlen 29 Stunden in der Drehtrommel mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Sehr langsam bräunt sich das Produkt etwas. Ein Versuch mit ca. 67%iger Salpetersäure, aus dem hellbraunen Produkt Wismutperoxyd zu isolieren, gelang nicht.

Damit steht einwandfrei fest, daß Ozon vollständig trockenes Wismuthydroxyd nicht oxydiert, vielmehr muß Wasser zugegen sein, wenn eine Oxydation stattfinden soll.

Versuch 50. Oxydation einer Wismutnitrat-Mannitkomplexverbindung in wässriger Lösung.

Nach Vorschrift von Hepner und Likiernik[1]) wird die Wismutnitrat-Mannit-Komplexverbindung hergestellt und 2 g dieses Komplexes in 60 ccm Wasser gelöst und die klare Lösung 13½

[1]) Arch. Pharmaz. u. Ber. pharmaz Ges. Januar 1926 Heft 1 S. 46 ff.

Stunden im Spitzgefäß mit ozonisierten Sauerstoff behandelt. Die ursprünglich klare, etwas opalisierende Lösung trübt sich allmählich, eine Verfärbung der Substanz tritt nicht ein. Der gebildete weiße Niederschlag erwies sich als Ausgangsmaterial.

Versuch 51. Oxydation der trockenen Wismutnitrat-Mannitkomplexverbindung.

2 g der auf Ton getrockneten Wismutnitrat-Mannit-Komplex-Verbindung werden im Siebplattenapparat 22 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Verfärbung der Komplexverbindung während des Versuchs tritt nicht ein. Nach beendeter Ozonisation liegt die ursprüngliche Substanz vor.

Die Wismutnitrat-Mannit-Komplexverbindung wird also vom Ozon weder in wässeriger Lösung, noch im trockenen Zustand angegriffen.

Versuch 52. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ozon bei Gegenwart von 50% iger Kalilauge.

Aus 24 ccm ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd und 40 ccm 50%iger Kalilauge und 20 ccm 20%iger Wismutnitratlösung wird unter guter Kühlung ein Wismutperoxydgemisch hergestellt. Das Gemisch wird in der Schüttelbirne, nachdem die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beendet ist, 35 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff geschüttelt. Das vorher hellbraune Produkt wird dabei dunkelbraun. Nach beendeter Ozonisation wird daraus in der üblichen Weise mit eiskalter verdünnter Salpetersäure das Peroxyd isoliert und mit eiskaltem Wasser gut nachgewaschen und dann 13 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Der fast schwarze Rückstand ist nitratfrei. Ausbeute: 0,0980 g

0,0980 g Substanz = 0,1154 g $BiPO_4$ = 90,3% Bi_2O_3
0,0980 g Substanz = 0,0038 g K_2SO_4 = 2,6% K_2O
0,0980 g Substanz = 3,2 ccm 1,10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 2,7% O = 42,0% Bi_2O_5

Ein Vergleichpräparat wurde nach Behandeln mit ca. 90%igem Wasserstoffsuperoxyd ebenso mit verdünnter Salpetersäure dekantiert, der Rückstand mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und 12 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute an braunschwarzer Substanz 0,0664 g

0,0664 g Substanz = 0,0830 g $BiPO_4$ = 95,8% Bi_2O_3
0,0664 g Substanz = 0,0066 g K_2SO_4 = 5,3% K_2O
0,0664 g Substanz = 1,9 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 2,3% O = 35,8% Bi_2O_5

Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Ozon liefert also ein höher oxydiertes Produkt, als die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd allein.

Anhang

Untersuchung des von Merck-Darmstadt aus alkalischer Wismuthydroxydsuspension mit Chlor hergestelltem „Bismutum peroxydatum".

Das fast schwarze, feinpulverige schwere Pulver entwickelt mit verdünnter Salzsäure intensiv Chlor, dabei bleibt ein grauweißer Rückstand, der sich erst beim Erwärmen vollständig auflöst. Die Substanz enthält Natrium und Chlor, aber kein Nitrat.

0,1800 g Substanz = 5,8 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00218) = 2,6% O = 40,4% Bi_2O_5
0,1900 g Substanz = 6,1 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 00218) = 2,6% O = 40,4% Bi_2O_5

Gegen Ferrosulfat:

0,1558 g Substanz = 4,0 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung
(log. F. = 00858) = 2,7% O

0,1800 g Substanz = 0,2150 g $BiPO_4$ = 91,6% Bi_2O_3 = 82,1% Bi
0,1900 g Substanz = 0,2280 g $BiPO_4$ = 92,0% Bi_2O_3 = 82,5% Bi

Im Wasserstoffstrom:

0,7024 g Substanz = 0,5724 g Bi = 90,9% Bi_2O_3 = 81,5% Bi
0,6742 g Substanz = 0,5494 g Bi = 90,9% Bi_2O_3 = 81,5% Bi
0,7024 g Substanz = 0,0964 g H_2O = 12,2% Gesamtsauerstoff
0,6742 g Substanz = 0,0946 g H_2O = 12,5% Gesamtsauerstoff

Im Sauerstoffstrom:

0,3804 g Substanz = 0,3572 g Bi_2O_3 = 93,9% Bi_2O_3 = 84,2% Bi
0,4886 g Substanz = 0,4569 g Bi_2O_3 = 93,5% Bi_2O_3 = 83,9% Bi

0,3804 g Substanz = 0,0162 g H_2O = 0,5% H_2
0,4886 g Substanz = 0,0126 g H_2O = 0,3% H_2
0,1800 g Substanz = 0,0054 g Na_2SO_4 = 1,3% Na_2O
0,1900 g Substanz = 0,0060 g Na_2SO_4 = 1,4% Na_2O

Da das Merck'sche Peroxyd im Gegensatz zu den von uns hergestellten Peroxyden seinen gesamten Sauerstoff gegen Ferrosulfat betätigt, wurde es in einem weitem Reagenzrohr solange mit eiskalter Salpetersäure (s = 1,15) dekantiert, bis die abgegossene Salpetersäure mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr gab. Darauf wurde der Rückstand im Glassintertiegel mit eiskaltem Wasser gut nachgewaschen und 11 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Das jetzt fast schwarze Produkt ist nitrat- und chlorfrei, enthält aber noch Natrium.

0,3392 g Substanz = 13,1 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung (log. F. = 01100) = 3,2% O = 49,8% Bi_2O_5

Gegen Ferrosulfat:

0,6500 g Substanz = 11 ccm 1/10n $KMnO_4$ Lösung (log. F. = 00858) = 1,4% aktiver Sauerstoff.

0,3392 g Substanz = 0,4174 g $BiPO_4$ = 94,3% Bi_2O_3 = 84,6% Bi
0,3392 g Substanz = 0,0056 g Na_2SO_4 = 0,7% Na_2O

Hochvakuumanalyse:

0,5172 g Substanz = 0,4904 g Bi_2O_3 = 94,8% Bi_2O_3 = 85,1% Bi
0,5172 g Substanz = 0,0085 g H_2O = 1,64% H_2O
0,5172 g Substanz = 21,8 cm Fall des Manometers = 12,6 ccm O_2 (Normalzustand) = 0,0180 g Sauerstoff.
0,5172 g Substanz = 0,0183 g O_2 = 3,5% O

Nach Lunge:

0,1770 g Substanz = 8,5 ccm feuchten Sauerstoff bei 12° C und 744 mm = 7,8 ccm trockenen Sauerstoff (Normalzustand) = 0,0056 g O_2 = 3,2% O

Die Werte für Wismutoxyd bei Hochvakuumanalyse enthalten natürlich noch das Alkali. Die Betätigung des aktiven Sauerstoffs gegen Ferrosulfat hängt auch hier ab von der Katalyse der geringen Mengen Alkali bezw. Chlor, die die Substanzen enthalten. Ein zuverlässiges Maß für den aktiven Sauerstoff ist also das Verhalten der Substanzen gegen Ferrosulfat nicht.

Um einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff zu erzielen, wurden 30 g Merck'sches Präparat mit 50 ccm Wasser aufge-

schlämmt und in der Schüttelbirne 33 Stunden mit ozonisiertem Sauerstoff behandelt. Nach beendeter Ozonisation wird die Substanz in der üblichen Weise durch Dekantieren mit eiskalter verdünnter Salpetersäure und dann mit eiskaltem Wasser gut ausgewaschen und der Rückstand 6 Tage in Sauerstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Der Rückstand enthält kein Nitrat.

0,6486 g Substanz = 26,8 ccm 1/10n $Na_2S_2O_3$ Lösung
(log. F. = 01100) = 3,4% O = 53,6% Bi_2O_5
0,6486 g Substanz = 0,7036 g $BiPO_4$ = 83,2% Bi_2O_3 =74,8% Bi
0,6486 g Substanz = 0,0050 g Na_2SO_4 = 0,3% Na_2O

Ein höherer Gehalt an aktivem Sauerstoff wird also nicht erreicht. Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Versuche, das Merck'sche Präparat mit eiskalter ca. 67%iger Salpetersäure zu dekantieren und auf diese Weise einen höheren Gehalt an aktivem Sauerstoff zu erzielen, schlugen fehl. Die Substanz löst sich dabei vollständig auf.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg in der Zeit vom November 1926 bis März 1928 ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Strecker,
unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die vielseitigen Anregungen und die jederzeit bereitwilligst erteilte Unterstützung mit Rat und Tat zu großem Dank verpflichtet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,
Herrn Geh. Reg. Rat Prof. Dr. K. von Auwers
für das jederzeit bewiesene Wohlwollen und die interessierte Anteilnahme an meinem Studium sowie an vorliegender Arbeit meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 3. April 1904 wurde ich, *Franz Berndt*, in Lübeck als Sohn des Kaufmanns *August Berndt* und seiner Ehefrau *Lucie* geb. Kummerow geboren. Ich besitze die lübeckische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1910 bis Juni 1911 besuchte ich die Vorschule des Johanneums zu Lübeck, von Juni 1911 bis September 1911 die städtische Vorschule zu Eutin i. H., von September 1911 bis Weihnachten 1913 die St. Lorenzknabenmittelschule zu Lübeck und von Weihnachten 1913 bis Ostern 1922 die Oberrealschule zum Dom zu Lübeck, wo ich Ostern 1922 das Reifezeugnis erhielt.

Ich studierte dann Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg und bestand dort am 5. Juni 1924 das erste Verbandsexamen. Im Sommersemester 1925 mußte ich mein Studium unterbrechen und arbeitete als Betriebschemiker in einer kleineren Chemischen Fabrik in Kassel. Das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie, bestand ich am 27. Oktober 1926.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

Anschütz, von Auwers, Hensel, Krollpfeiffer, Reißert, Schaefer, Senftleben, Strecker, Take †, Thiel, Valeton, Weigel, Wittig, Ziegler.

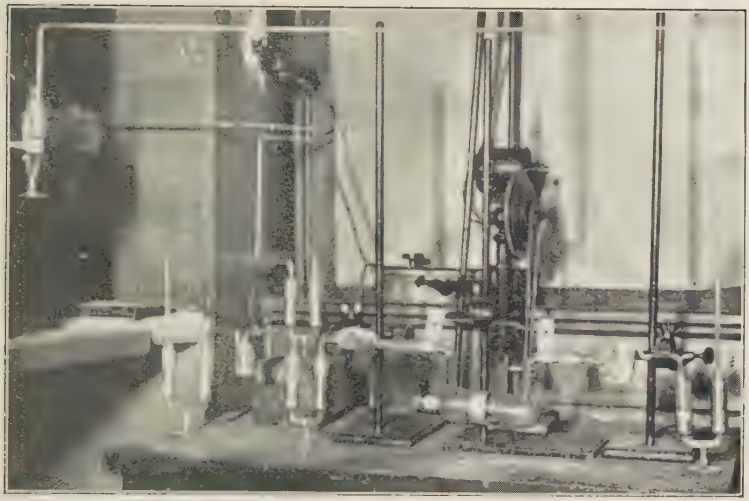


Bild 4

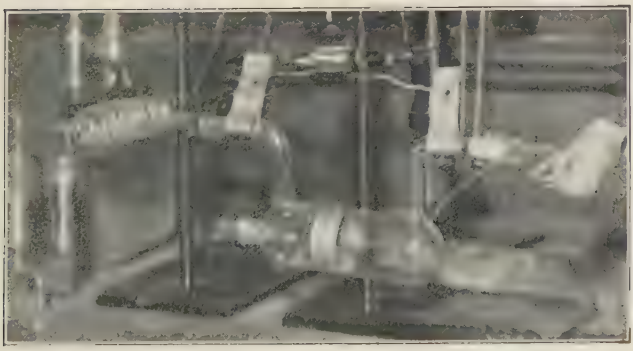


Bild 5

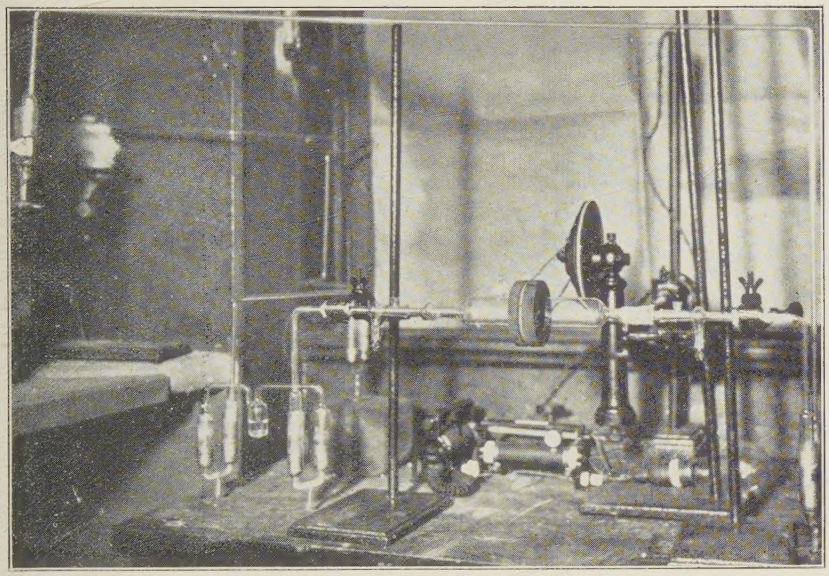


Bild 6

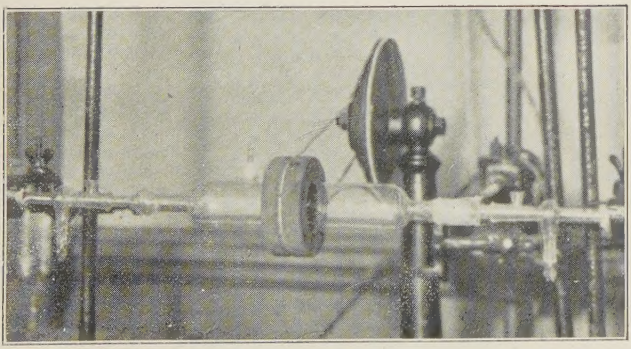


Bild 7

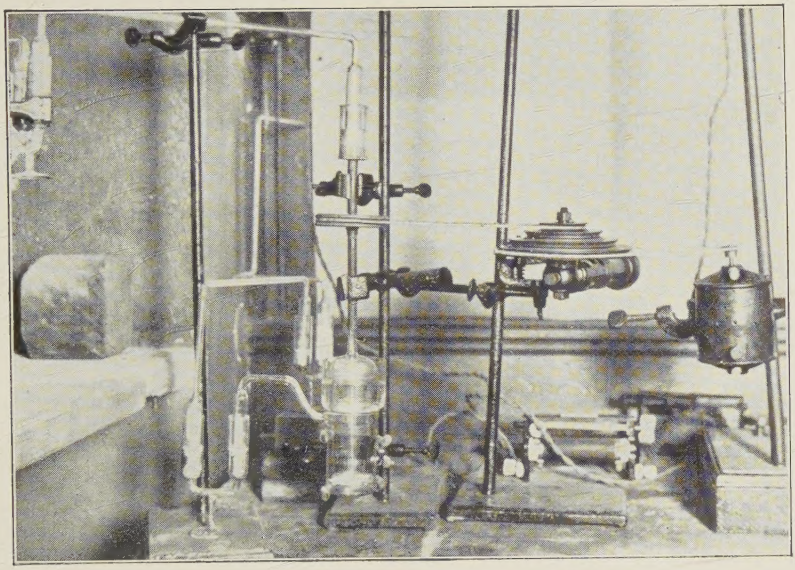


Bild 8

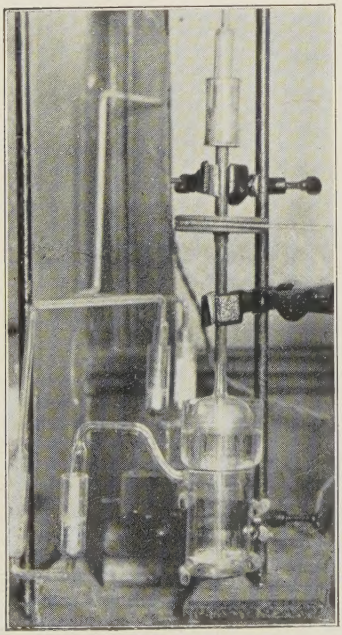


Bild 9